N° d'ordre : 22

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE BESANÇON

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

François REMY

Ingénieur I. C. B., Licencié ès Sciences Physiques, Docteur-Ingénieur.

1re **THÈSE.** — Contribution a l'étude des ammines de quelques chlorures de métaux de transition. Mise en évidence de phénomènes d'ammoniolyse.

2e **THÈSE.** — Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 28 octobre 1967 devant la Commission d'examen.

MM. R. JACQUEMAIN *Président*

A. CHRÉTIEN
R. PERROT
J. BERNARD
} *Examinateurs*

PARIS
GAUTHIER-VILLARS ÉDITEUR
1968

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547625_0039

Revue de Chimie minérale,
t. 5, 1968, p. 935.

Contribution à l'étude des ammines de quelques chlorures de métaux de transition. Mise en évidence de phénomènes d'ammoniolyse (*)

par

François REMY

Laboratoire de Chimie-Physique.
Faculté des Sciences de Besançon
(Professeur J. Bernard).

INTRODUCTION

L'existence de composés d'addition résultant de la condensation de chlorures métalliques et d'ammoniac a été suggérée dès 1830 à la suite des expériences de Davy et de Rose [1]. Après les travaux de Erdmann [2], Kane [3], de Marignac [4] et de Divers [5] en phase aqueuse, et surtout d'Isambert [6] en phase gazeuse, plusieurs auteurs [7] à [12] ont déterminé les grandeurs thermodynamiques relatives aux équilibres entre ces diverses ammines. Peu après, Peters [13] et surtout Ephraïm [14] caractérisent de nombreuses ammines dérivées des halogénures des métaux divalents. En 1920, Biltz et ses collaborateurs [15] reprennent ces derniers travaux. Plus tard, Hart et Partington [16] complètent la détermination des tensions de dissociation.

Lors d'une étude préliminaire sur l'absorption du gaz ammoniac par divers chlorures anhydres [19] nos résultats ont été en contradiction avec

(*) Mémoire présenté à la Faculté des Sciences de Besançon, le 28 octobre 1967, pour l'obtention du grade de docteur ès sciences physiques.

Numéro d'enregistrement au Centre de documentation du C. N. R. S. : N° A. 0. 1799.

GAUTHIER-VILLARS, PARIS.

ceux que laissaient prévoir les données bibliographiques. Les anomalies les plus nettes ont été observées en utilisant comme substrat le chlorure de manganèse. C'est pourquoi nous avions entrepris une étude systématique des diverses ammines du chlorure de manganèse et des trois équilibres monovariants (1), (2), (3).

$$MnCl_2, 6\ NH_3 \rightleftharpoons MnCl_2, 2\ NH_3 + 4\ NH_3 \quad (1)$$

$$MnCl_2, 2\ NH_3 \rightleftharpoons MnCl_2, NH_3 + NH_3 \quad (2)$$

$$MnCl_2, NH_3 \rightleftharpoons MnCl_2 + NH_3 \quad (3)$$

L'étude détaillée de l'évolution des tensions de vapeur de divers mélanges nous avait alors permis de montrer que la réversibilité apparente des divers équilibres entre les ammines dépendait des conditions extérieures imposées (pression-température), ceci à cause de la formation, lors de la réabsorption d'ammoniac, par des mélanges d'ammines préalablement dissociés, de couches successives et quasi imperméables d'ammines supérieures à la surface de chaque grain. La diffusion de l'ammoniac vers l'intérieur de ces grains subsistait, mais le temps pour revenir à un équilibre entre les constituants des diverses couches dépendait des conditions extérieures de formation et restait généralement très long [17].

La mauvaise absorption de l'ammoniac, par fixation directe sur le chlorure de manganèse était ainsi justifiée. Tout se passait en effet, comme si la tension résiduelle en ammoniac était non pas la tension d'équilibre (3), mais la tension de l'équilibre (2), voire celle de l'équilibre (1) et ceci quelles que soient les proportions de chlorure de manganèse et d'ammoniac. L'étude radiocristallographique et l'examen des densités confirmaient cet intéressant phénomène.

Outre cet aspect cinétique notre attention avait été attirée, au cours de notre étude, par un certain nombre d'anomalies : celles-ci avaient été mises en évidence par les études tensiométrique et thermogravimétrique des systèmes constitués par ces diverses ammines du chlorure de manganèse.

En particulier, la détermination des tensions de vapeur du gaz ammoniac pour divers mélanges de composition variable nous avait donné les courbes de la figure A où nous avons représenté trois isothermes $p = f$ (nombre de moles de NH_3). Nos résultats étaient en bon accord avec les mesures de Biltz [15]; celles-ci sont représentées sur la figure A par les courbes en pointillés. Comme lui, nous avons remarqué que les limites des domaines d'existence de la diammine et de l'hexammine ne se caractérisaient pas par une chute de pression brusque au niveau des combinaisons stœchio-

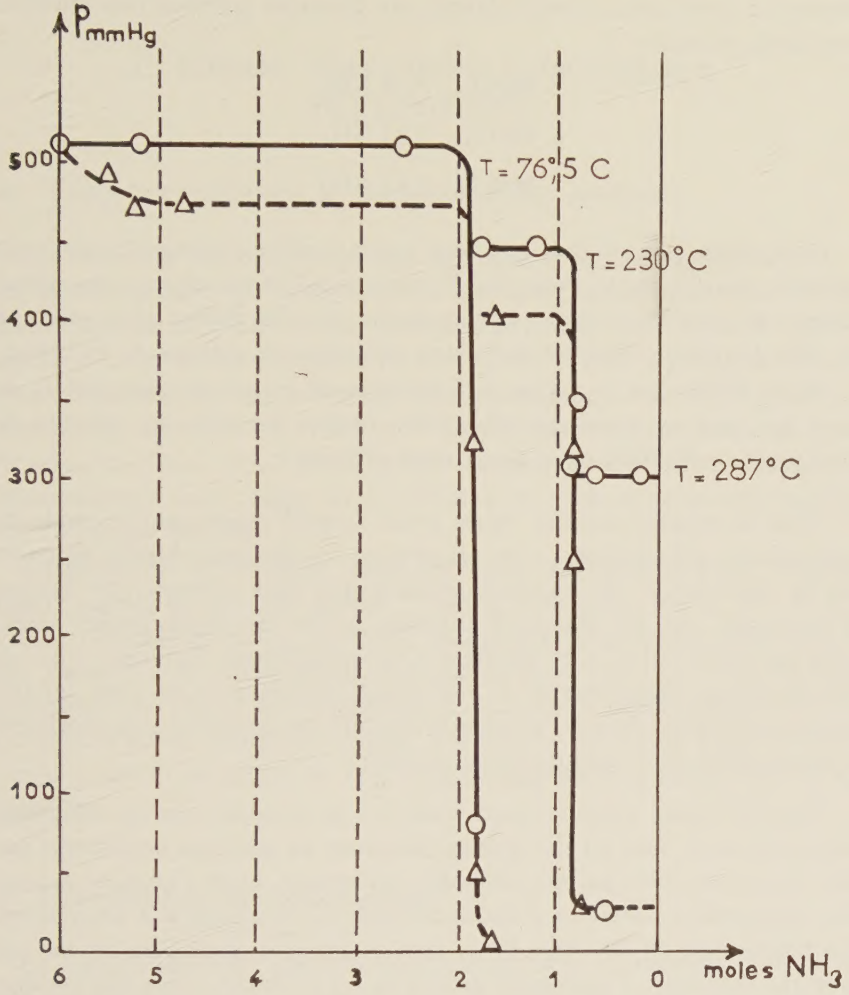


Fig. A.

métriques à 1 et 2 NH_3 mais par une chute progressive entre 2 et 1,80 NH_3 et entre 1 et 0,80 NH_3.

Nous avons contrôlé l'existence de ces domaines de transition par une étude complète de la dissociation de l'hexammine à la thermobalance de Mac-Bain.

Cette étude nous avait permis d'observer que la dissociation totale conduisait à un substrat plus léger que le chlorure anhydre. On remarquait également la sublimation de chlorure d'ammonium et les phases inter-

médiaires observées correspondaient aux formules globales non stœchiométriques suivantes :

$$MnCl_2,\ 5{,}74\ NH_3$$

$$MnCl_2,\ 1{,}83\ NH_3$$

$$MnCl_2,\ 0{,}83\ NH_3$$

Ce sont ces particularités que nous avons cherché à interpréter au cours de cette nouvelle étude. Pour cela, il était normal de voir si ces phénomènes étaient propres au chlorure de manganèse ou s'ils étaient plus généraux et s'ils pouvaient s'étendre à d'autres chlorures de métaux de transition.

Notre choix s'est porté sur les chlorures de nickel, de cadmium et de zinc qui, tout en ayant des propriétés voisines de celles du chlorure de manganèse, appartiennent à des groupes différents.

Dans le premier chapitre, après avoir rappelé rapidement le mode de préparation des ammines, nous grouperons les résultats obtenus au cours de la dissociation de ces ammines ainsi que ceux obtenus par fixation d'ammoniac sur les chlorures anhydres et sur les phases limites observées par dissociation. Ces résultats nous permettront d'affirmer que ces combinaisons apparemment « non stœchiométriques » ne sont pas des phases lacunaires dues à l'absence d'une certaine proportion de molécules d'ammoniac à l'intérieur du réseau cristallin.

Dans le second chapitre, nous mettrons en évidence que les anomalies observées sont dues au fait que les ammines ne sont pas constituées par des corps purs mais par des mélanges renfermant, outre l'ammine prévue, des proportions variables d'amidochlorure et de chlorure d'ammonium. La provenance de ces deux corps peut s'expliquer, dans certains cas par une réaction entre l'ammoniac gazeux et les chlorures, mais elle est due, en général, à une réaction secondaire d'ammoniolyse au sein de l'ammoniac liquide.

Les études tensiométriques confirment cette hypothèse et révèlent la formation d'ammines d'amidochlorures.

Ce sont les essais d'isolement des produits de cette ammoniolyse et l'exposé des méthodes physiques de caractérisation de leur présence qui feront l'objet du troisième chapitre.

Les techniques expérimentales utilisées seront regroupées dans le dernier chapitre.

I. ÉTUDE THERMOGRAVIMÉTRIQUE PRÉLIMINAIRE

A. Rappels concernant la préparation des ammines.

Les chlorures métalliques doivent être rigoureusement anhydres. Nous les avons préparés, par déshydratation des sels cristallins, soit par action du chlorure de thionyle, soit par passage d'un courant de chlorure d'hydrogène sec. Cette dernière méthode est la plus sûre et nous a permis d'obtenir d'excellents résultats. La formation des hexammines par action de l'ammoniac gazeux sur les chlorures anhydres est lente et incomplète même au bout de plusieurs jours; nous avons préféré adopter la méthode de Biltz [17] qui consiste à faire réagir sur le chlorure un excès d'ammoniac liquide qui est ensuite éliminé.

L'élimination de cet excès, après un temps suffisamment long, conduit aux composés de formule globale : $MnCl_2$, 5,78 NH_3; $NiCl_2$, 5,71 NH_3; $CdCl_2$, 1,86 NH_3 et $ZnCl_2$, 3,84 NH_3. Ils présentent un déficit en ammoniac par rapport à la combinaison stœchiométrique. Cet écart systématique par défaut ne saurait être imputable à des erreurs expérimentales, il est en effet d'abord croissant lorsque l'intervalle de temps entre la préparation de l'échantillon et son analyse augmente, puis il tend à se stabiliser.

B. Dissociation des hexammines.

La dissociation a été conduite sous une pression d'ammoniac constante et égale à 1 torr.

L'appareillage utilisé consiste essentiellement en une balance de type Mac-Bain : l'échantillon d'hexammine dont on veut étudier la dissociation est placé dans un panier de verre mince suspendu à l'extrémité d'un ressort de silice. Les variations de longueur du ressort permettent d'apprécier la perte de poids provenant de l'élimination de l'ammoniac. Toutefois, la nécessité d'exclure toute possibilité d'hydrolyse ou toute possibilité d'oxydation dans le cas des dérivés du chlorure de manganèse, nous a conduit à mettre au point une technique expérimentale originale permettant de préparer l'hexammine directement dans la balance. Cette technique a été décrite en détail dans un article antérieur [19].

Deux groupes d'expériences ont été effectués :

— Dans le premier groupe, l'échantillon a été dissocié par élévation linéaire de température ; nous avons pu mettre ainsi en évidence des « paliers » de dissociation.

— Dans le second groupe d'expériences, les échantillons ont été dissociés dans des conditions isothermes. En modifiant la température, nous avons pu préciser la position des « paliers » observés dans le premier groupe.

1. Premier groupe d'expériences

Les échantillons des diverses hexammines sont portés à des températures linéairement croissantes.

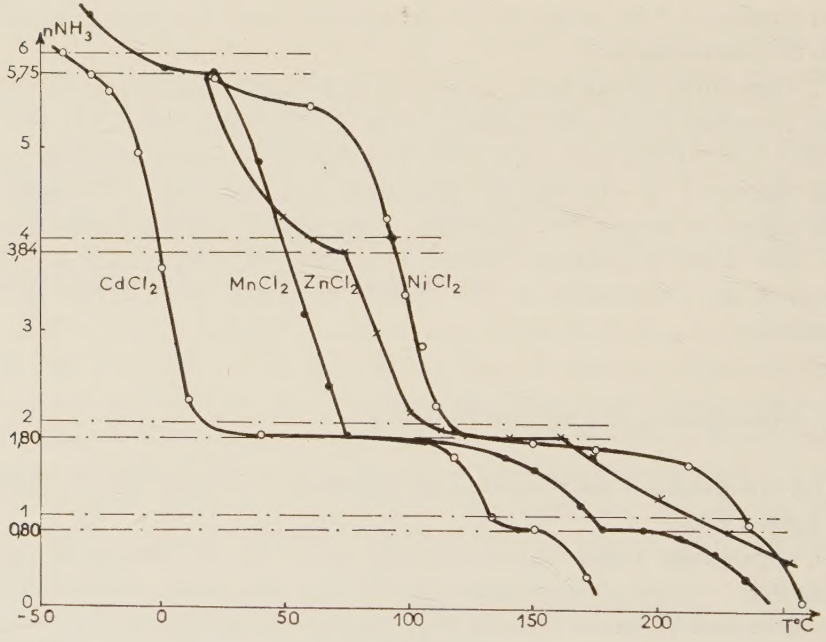


Fig. 1.

De nombreuses expériences ont été faites pour des vitesses de chauffage variées. Quelques résultats sont représentés figure 1 sur laquelle nous avons porté en abscisse la température et en ordonnée le nombre de moles d'ammoniac restant dans l'échantillon.

Les vitesses de chauffage étaient les suivantes :

90° C par heure pour $MnCl_2$,
60° C par heure pour $NiCl_2$,
300° C par heure pour $ZnCl_2$,
15° C par heure pour $CdCl_2$.

Dans chaque cas, nous observons des paliers généralement très nets. Toutefois, la position de ces paliers ne correspond pas à des teneurs en ammoniac stœchiométriques, mais à des teneurs inférieures et voisines de 5,75, 1,80 et 0,80 NH_3.

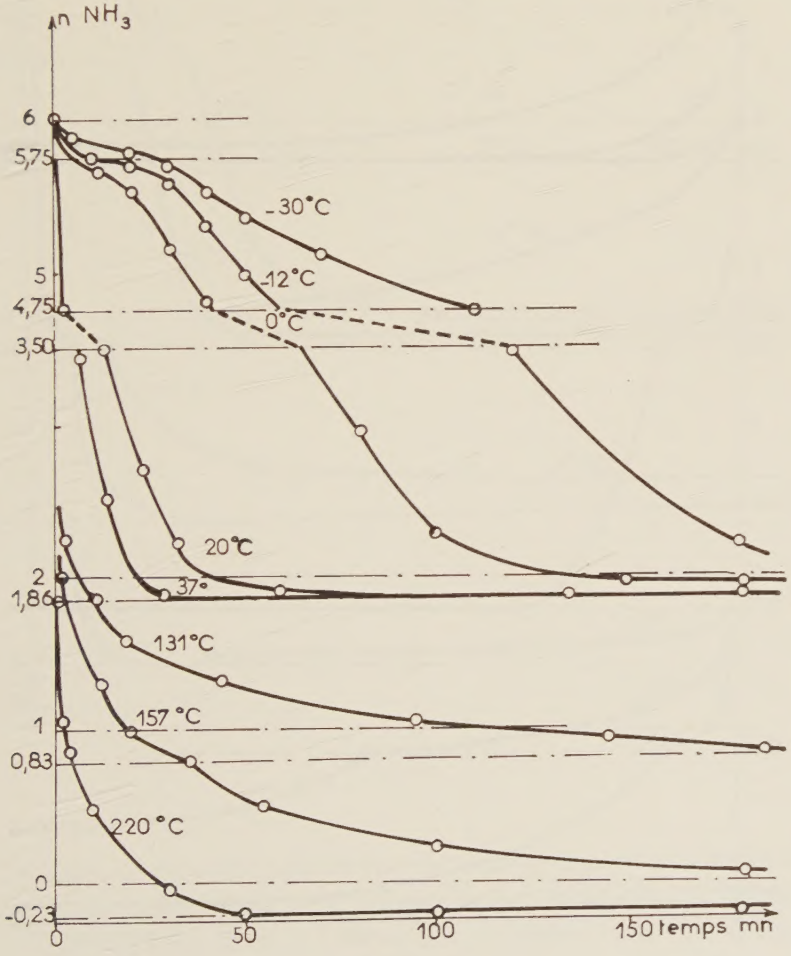


Fig. 2.

2. Deuxième groupe d'expériences

Trois réseaux d'isothermes ont été reproduits :

Figure 2 : dissociation de $CdCl_2$, 6 NH_3;
Figure 3 : dissociation de $NiCl_2$, 6 NH_3;
Figure 4 : dissociation de $MnCl_2$, 6 NH_3.

Nous n'avons pas jugé nécessaire de faire figurer le comportement de $ZnCl_2$, 6 NH_3 qui ne présente aucun caractère original par rapport aux autres hexammines.

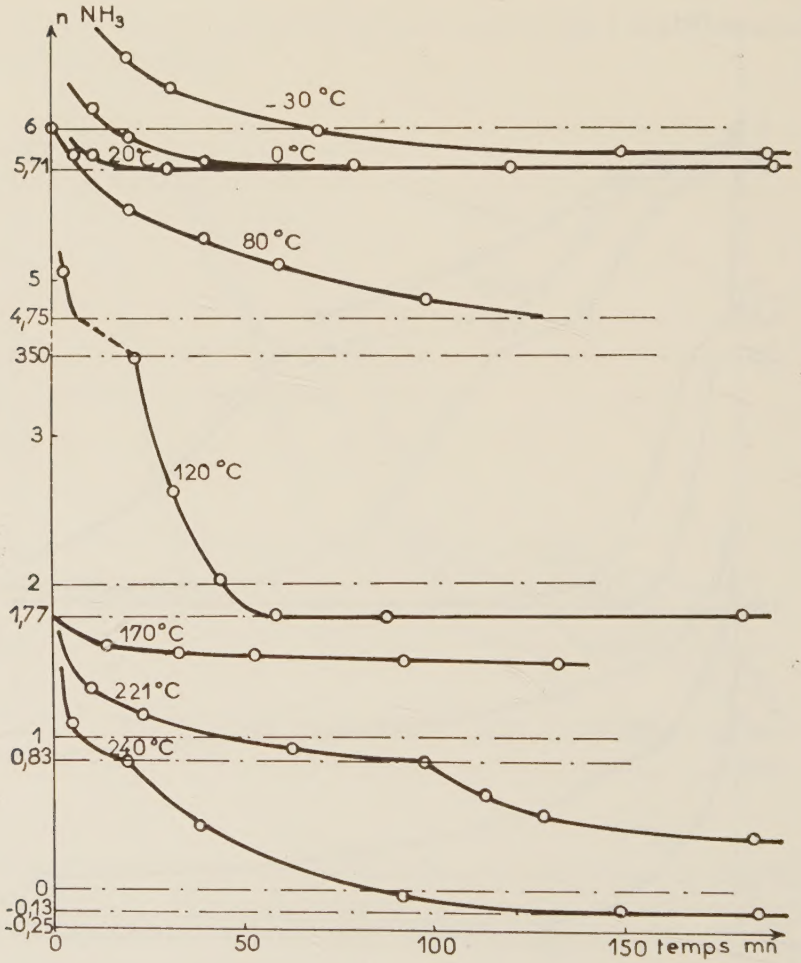


Fig. 3.

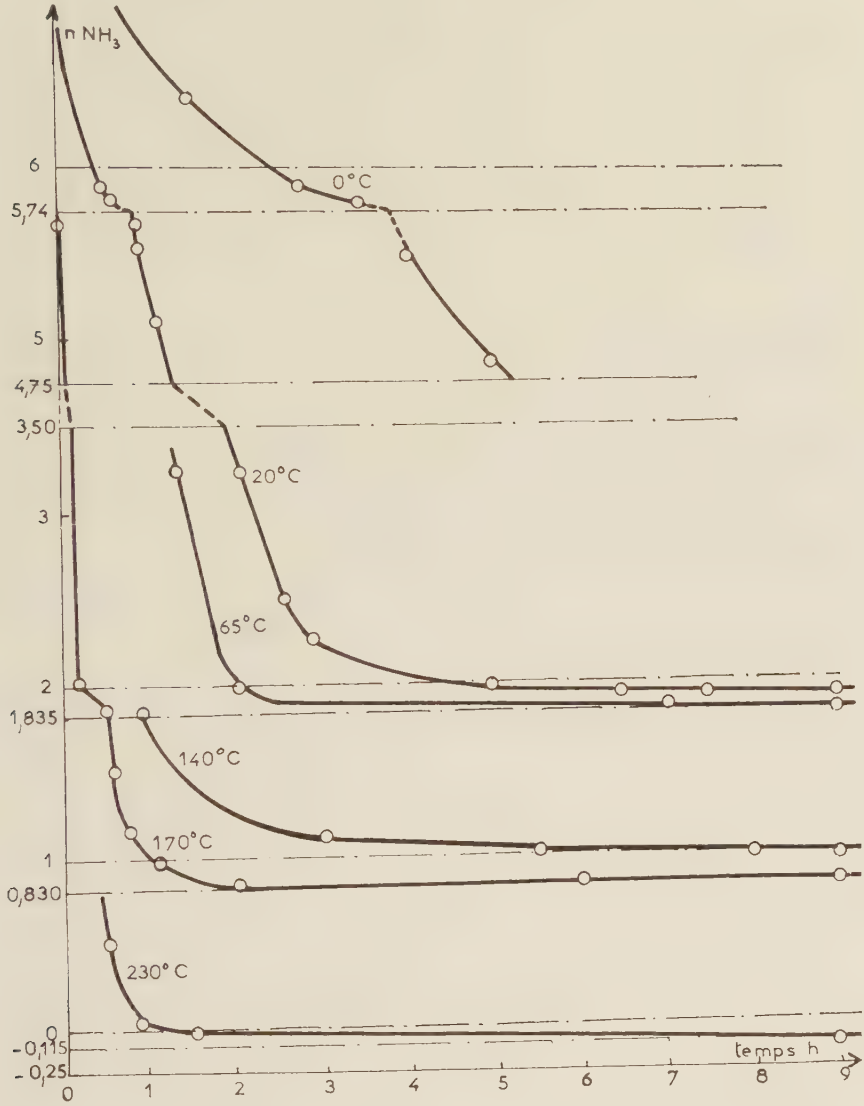


Fig. 4.

L'examen de ces isothermes confirme la présence de paliers correspondant à des phases limites dont la composition peut être déterminée avec précision.

Le tableau I nous donne la composition des phases limites des différents chlorures étudiés.

Tableau I

Chlorures	Teneur en NH_3 des limites			
$NiCl_2$	5,71		1,77	0,83
$MnCl_2$	5,74		1,835	0,88
$CdCl_2$	5,75		1,855	0,83
$ZnCl_2$	5,80	3,84	1,87	

Plusieurs points concernant l'ensemble des résultats méritent d'être signalés :

1° L'étude de la dissociation met en évidence l'existence de phases « limites » caractérisées par la présence de paliers généralement très nets.

2° Aucun incident ne se manifeste jamais lorsque la teneur en ammoniac est celle correspondant à l'ammine stœchiométrique que l'on serait en droit d'attendre dans les conditions de l'expérience.

3° La composition des phases limites correspond toujours à une teneur en ammoniac inférieure à celle qu'aurait l'ammine stœchiométrique, ainsi que le montre le tableau I.

4° L'écart entre la composition de la phase limite et la formule attendue reste, pour un type d'ammine donné, du même ordre de grandeur quel que soit le métal considéré. Toutefois, il semble bien que l'écart soit d'autant plus grand que la stabilité de l'ammine est elle-même plus élevée. Tout se passe comme si l'écart croissait en même temps que la température à laquelle a été obtenue la phase limite.

5° Lorsque la température est suffisamment élevée pour que la dissociation puisse être considérée comme totale, la masse du résidu est toujours inférieure à la masse du chlorure anhydre initialement mise en jeu. Cette dernière observation est capitale, nous essaierons dans le chapitre II, d'en donner une explication.

C. Fixation de l'ammoniac gazeux sur les chlorures anhydres et sur les phases limites.

Il était normal, après avoir étudié la dissociation des hexammines, d'envisager les modalités de la fixation de l'ammoniac sous pression constante, soit sur les chlorures anhydres, soit sur les phases limites mises précédemment en évidence.

Notre but était en particulier de répondre à la question suivante :

— Lorsque l'on maintient une phase limite ($NiCl_2$, 1,77 NH_3 par exemple) sous une pression d'ammoniac constante, supérieure à la pression d'équilibre entre les deux ammines immédiatement supérieures (diammine et hexammine de $NiCl_2$ par exemple) va-t-il y avoir, ou non, fixation d'ammoniac, et dans ce premier cas, sera-t-il possible d'accéder à l'ammine stœchiométrique correspondante ? Il était impossible d'envisager des expériences exhaustives qui auraient conduit à étudier le comportement de toutes les phases limites et de tous les chlorures sous des pressions d'ammoniac nécessairement très variées. Nous nous sommes contenté d'envisager quelques cas typiques qui nous permettront cependant d'aboutir à des conclusions générales.

Signalons qu'une étude préliminaire, que nous n'avons pas jugé utile de reproduire, nous a permis de compléter les renseignements bibliographiques concernant les tensions de vapeur des ammines. A partir de ces données et pour une température que nous nous étions fixée, nous avons déterminé les différentes pressions d'ammoniac susceptibles de conduire à une fixation.

Pour étudier ces fixations, nous avons adapté à la thermobalance de Mac-Bain un manostat type Cartesian (modèle 6, Edwards Speedivac) qui permet de maintenir une pression constante et comprise entre 5 torr et 3 atmosphères.

Nous envisagerons successivement :

— la fixation de l'ammoniac sur les chlorures anhydres dans des conditions telles que l'hexammine soit stable,

— la fixation d'ammoniac sur quelques composés « limites ».

1. Fixations isothermes sur les chlorures anhydres

La pression a été prise égale à une atmosphère et la température choisie de telle façon :

— que ce soit l'hexammine stable qui se forme à la température considérée,

— que les vitesses de fixation soient du même ordre de grandeur, ce qui permet de faire, sur un même diagramme, une comparaison entre le comportement des divers chlorures.

Les hexammines des chlorures de nickel et de manganèse sont stables à la température ambiante et les fixations ont été effectuées, respectivement à des températures de 25° C et 20° C. Dans le cas du chlorure de zinc et du chlorure de cadmium, la fixation a été conduite à des températures

respectivement égales à 0° C et — 26° C. Dans ces conditions, ce sont, en effet, les hexammines qui sont stables.

Les courbes obtenues sont représentées sur la figure 5. Leur examen entraîne les commentaires suivants :

1° Après un temps d'induction relativement important, la fixation d'ammoniac sur les chlorures de manganèse et de cadmium se poursuit de façon régulière, sans qu'il soit possible de déceler d'accidents au niveau des phases intermédiaires.

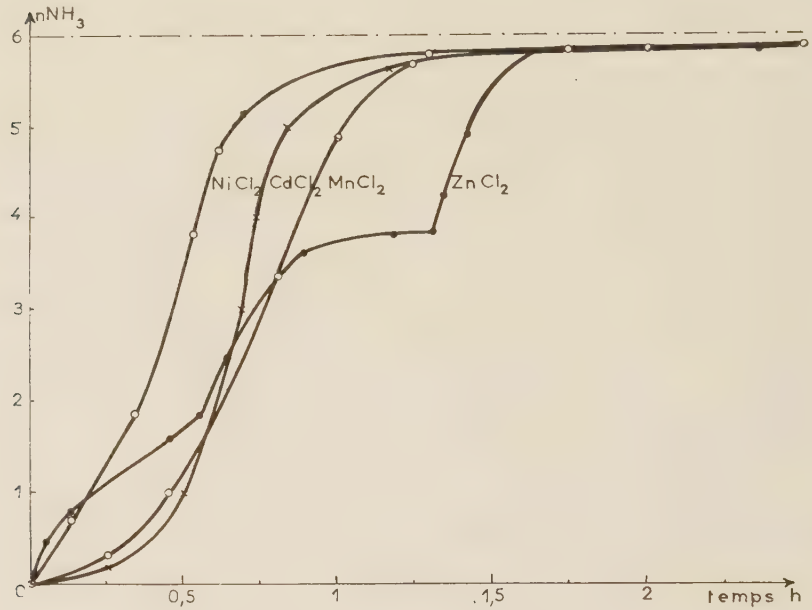


Fig. 5.

Dans le cas du chlorure de zinc, deux accidents sont nettement visibles pour des compositions voisines de 1,75 NH_3 et 3,80 NH_3. Ces accidents correspondent aux phases limites observées par dissociation de l'hexammine.

Le comportement du chlorure de nickel est intermédiaire : l'allure anormale de la courbe de fixation au voisinage de l'origine est certainement en relation avec la formation des deux premières phases limites de composition respectives $NiCl_2$ 0,83 NH_3 et $NiCl_2$ 1,77 NH_3.

2° Dans tous les cas, la vitesse de fixation diminue rapidement lorsque le nombre de moles d'ammoniac fixé est voisin de 5,75 sans que pourtant

on puisse évoquer une rupture de pente à ce niveau. La fixation se poursuit alors très lentement.

Nous avons l'impression très nette qu'au bout d'un temps suffisamment long on devrait atteindre une limite de fixation à 6 NH_3 quoiqu'en fait, et dans le cas le plus favorable, le nombre maximum de moles d'ammoniac fixé soit seulement de 5,93 NH_3.

Ces résultats montrent qu'il se produit des phénomènes complexes, mais surtout que la fixation d'ammoniac sur les chlorures anhydres ne conduit ni aux composés stœchiométriques ni aux phases limites observées par dissociation. Nous reviendrons, en fin du chapitre II, sur ces divers réseaux de courbes pour essayer d'en donner une explication.

2. Fixations isothermes sur les phases limites intermédiaires

Ces phases limites sont obtenues par dissociation sous une pression de 1 torr, dans la thermobalance, des composés préparés par recouvrement d'ammoniac liquide. Plusieurs séries de mesures ont été effectuées.

— La figure 6 représente les réseaux d'isobares de fixation sur le composé $NiCl_2$, 1,77 NH_3 (traits pleins fixation à 110° C; traits pointillés fixation à 25° C). Les pressions correspondantes exprimées en torr sont indiquées à gauche de la figure.

On remarque :

— que tous les isobares obtenus montrent une fixation régulière et continue ne présentant en particulier aucun accident au niveau de la composition stœchiométrique à 2 NH_3;

— que la fixation n'a lieu à 110° C que pour des pressions supérieures à 45 torr, ce qui correspond à la tension d'équilibre d'un mélange d'hexammine et de diammine de chlorure de nickel;

— la fixation sur le composé $ZnCl_2$ 1,87 NH_3 est tout à fait analogue;

— par contre la fixation d'ammoniac sur la phase limite $MnCl_2$ 5,74 NH_3 pour des pressions supérieures à la tension d'équilibre d'un mélange d'hexammine et de diammine conduit à la formation d'une phase correspondant à la composition $MnCl_2$, 6 NH_3.

Il est intéressant de rappeler, à ce sujet, que, si l'on part de $MnCl_2$ anhydre et si l'on fixe sur ce corps de l'ammoniac sous pression atmosphérique (voir fig. 5), la limite de fixation à 23° C semble être de 5,92 NH_3, alors que si l'on part de la combinaison limite $MnCl_2$, 5,74 NH_3 dans les mêmes conditions de température et pour des pressions plus faibles, la limite de fixation est plus élevée et de l'ordre de 6 NH_3.

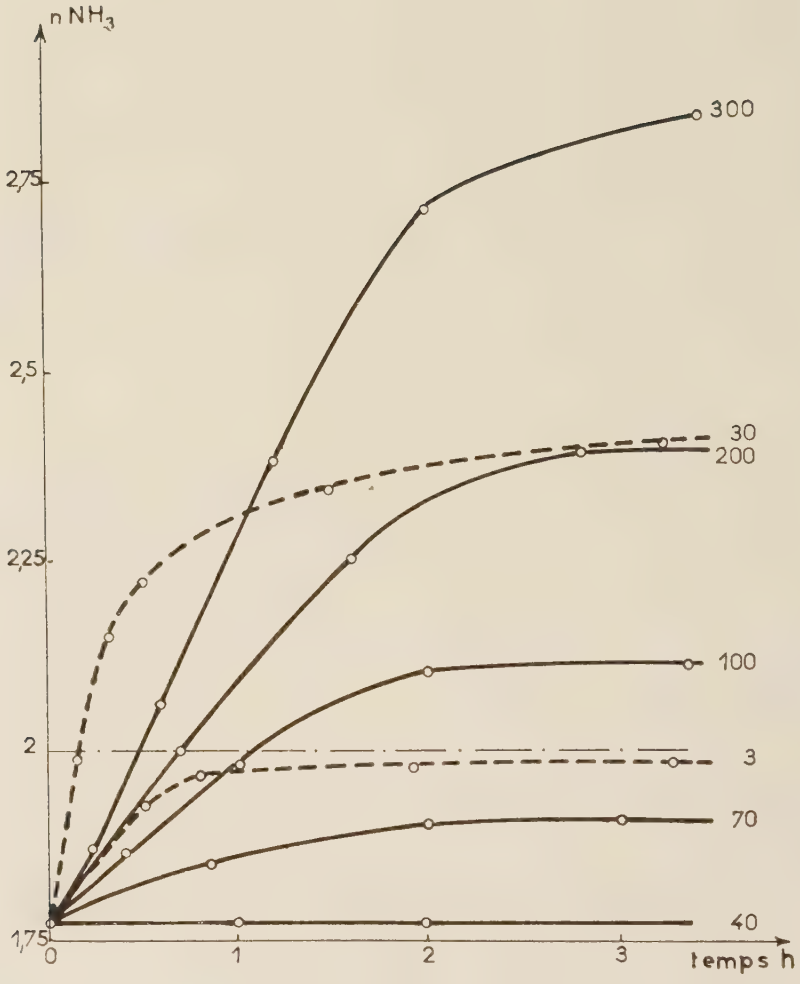


Fig. 6.

Les points essentiels de cette étude portant sur la fixation de l'ammoniac peuvent se résumer de la façon suivante :

1° Les phases limites intermédiaires (par exemple $NiCl_2$, 1,77 NH_3) distinctes des phases limites voisines de l'hexammine ne fixent jamais d'ammoniac tant que la tension de ce gaz est inférieure à la tension d'équilibre qui existe entre les deux ammines immédiatement supérieures (par exemple $NiCl_2$, 2 NH_3 et $NiCl_2$, 6 NH_3).

2° Si la tension imposée est plus élevée que la tension d'équilibre d'un

mélange des deux ammines stables immédiatement supérieures, la fixation a lieu, mais les courbes ne manifestent jamais d'accident au niveau de la composition stœchiométrique.

3° Au moins dans le cas du chlorure de manganèse, la fixation d'ammoniac sur la phase limite ayant la plus forte teneur en ammoniac (ici, 5,74 NH_3) conduit à l'hexammine stœchiométrique, pourvu que la tension d'amoniac imposée soit supérieure à la tension d'équilibre du système hexammine-diammine.

4° Si l'on fixe directement l'ammoniac sur les chlorures anhydres, sous une pression supérieure à la tension d'équilibre du système hexammine-diammine (ou hexammine-tétrammine dans le cas du chlorure de zinc), à la température de l'expérience, la limite de fixation ne coïncide pas avec la composition limite des produits obtenus par dissociation sous une pression de 1 torr. Cette limite semble toujours supérieure et croît lorsque la température de préparation, à pression constante, s'abaisse. Elle peut éventuellement dépasser la limite stœchiométrique 6 NH_3.

Il nous semble difficile, à ce stade de notre étude, de commenter les points 3 et 4. Il est, par contre, intéressant d'essayer de tirer quelques conséquences des points 1 et 2.

Nous avions pensé initialement que les phases limites se déduisaient des phases stœchiométriques correspondantes par l'absence d'une certaine proportion de molécules d'ammoniac à l'intérieur du réseau, créant ainsi des lacunes distribuées au hasard. Dans le cadre de cette hypothèse — *a priori* légitime — la concentration des lacunes dépendrait de la pression d'ammoniac. La loi d'action de masse correspondante pourait être écrite sous la forme schématique :

$$[\text{lacunes vides}] + NH_3 \rightleftharpoons [\text{lacunes remplies}]$$

Il est visible qu'un système ainsi défini est divariant et que la concentration en lacunes, à une température donnée, dépend de la pression imposée en ammoniac. S'il en était ainsi, on devrait donc observer que, si une phase limite est maintenue sous une pression d'ammoniac donnée, inférieure à la tension d'équilibre d'un mélange des deux phases stœchiométriques immédiatement supérieures, sa composition limite dépend de la pression et est une fonction croissante de celle-ci.

Or, ce fait est manifestement en contradiction avec le premier point expérimental.

Il semble donc certain que l'on doive abandonner cette hypothèse sauf peut-être dans le cas où la phase limite est voisine de la composition de

l'hexammine. En tout cas, elle ne saurait être générale et il nous faut chercher ailleurs l'interprétation de la plupart des anomalies observées. Ce sera là l'objet du chapitre suivant.

II. MISE EN ÉVIDENCE DE RÉACTIONS SECONDAIRES. PHÉNOMÈNES D'AMMONIOLYSE

L'hypothèse de l'existence de phases lacunaires devant être éliminée, nous avons pensé que l'ensemble des anomalies observées pourrait provenir de ce que les phases limites mises en évidence étaient constituées, non par des corps purs, mais par le mélange de l'ammine stœchiométrique correspondante et d'autres composés provenant de réactions secondaires.

Cette formation d'autres composés peut avoir deux origines :

— elle peut provenir de réactions se produisant, soit au cours de la dissociation des ammines sous pression réduite d'ammoniac, soit au cours de la fixation d'ammoniac gazeux sur les chlorures anhydres;

— elle peut résulter du mode même de préparation des hexammines de départ : la réaction secondaire ayant lieu, cette fois, lorsque l'on fait réagir l'ammoniac liquide sur le chlorure anhydre.

Bien entendu, ces deux hypothèses ne s'excluent nullement, comme nous le verrons par la suite.

Il est plus naturel d'envisager d'abord la première.

A. RÉACTIONS SECONDAIRES SUSCEPTIBLES DE SE PRODUIRE A TEMPÉRATURE RELATIVEMENT ÉLEVÉE

Nous avons déjà constaté et souligné que, lorsque la dissociation des hexammines de départ était conduite à température suffisamment élevée, le poids de la phase solide résultant de cette dissociation totale était toujours inférieur au poids de chlorure anhydre mis en jeu initialement.

Trois processus, permettant d'expliquer cette observation, peuvent, *a priori*, être envisagés :

— le premier conduit à la formation d'amidochlorure par une réaction du type :

$$MCl_2 + 2\,NH_3 \rightarrow MClNH_2 + NH_4Cl \qquad (1)$$

— le second à la formation d'amidure :

$$MCl_2 + 4\ NH_3 \rightarrow M(NH_2)_2 + 2\ NH_4Cl \qquad (2)$$

— le troisième à la formation de nitrure métallique :

$$3\ MCl_2 + 8\ NH_3 \rightarrow M_3N_2 + 6\ NH_4Cl \qquad (3)$$

Cette dernière réaction est simplement donnée à titre d'exemple : d'autres nitrures, de formules différentes, pouvant bien entendu se former, ainsi que nous aurons l'occasion de le montrer dans le cas de $NiCl_2$.

De nombreuses réactions des types (1) et (3) sont signalées dans la littérature :

— De Gelis [22], [23] a remarqué que le chlorure de chrome pouvait donner lieu par action de l'ammoniac à la réaction :

$$CrCl_3 + 3\ NH_3 \rightarrow CrNH_2Cl_2,\ NH_3 + NH_4Cl$$

— Lang et Rigault [12] signalent également que la décomposition, à 400° C, de la diammine de chlorure de cadmium conduit à la formation de chlorure d'ammonium.

— Girardet [24] note la formation de chlorure d'ammonium par décomposition de l'hexammine du chlorure de fer II.

— Juza et Sachze [21] enfin, obtiennent du nitrure de nickel par chauffage du bromure de nickel sous courant d'ammoniac à 420° C.

Par contre, nous n'avons trouvé aucun renseignement bibliographique envisageant la formation d'amidures. Ces corps s'obtiennent généralement à basse température par action, au sein de l'ammoniac liquide, des amidures des métaux alcalins sur les chlorures étudiés. Ils sont peu stables et se décomposent par élévation de température. Leur présence est donc peu probable.

Ces hypothèses sont d'ailleurs appuyées par les observations suivantes :

— Lorsque la nacelle contenant l'hexammine de départ est portée à une température supérieure à 200° C, on observe toujours, par dissociation sous une pression de 1 mm de mercure, la formation d'un sublimé blanc qui se dépose sur les parois du tube laboratoire. Mis en solution aqueuse, ce dépôt précipite avec le nitrate d'argent et réagit avec le réactif de Nessler. Son spectre de rayons X montre qu'il s'agit de chlorure d'ammonium pur.

— Si l'on analyse, après hydrolyse totale, la phase solide restant au fond des nacelles, on observe toujours la présence d'une certaine quantité d'azote,

mis en évidence sous forme d'ions ammonium. Il est donc impossible que ces résidus soient uniquement constitués par du chlorure métallique anhydre.

Quelques analyses ont été effectuées sur des produits provenant de la dissociation des ammines conduite dans ces conditions après un traitement thermique suffisamment long pour que l'on n'obtienne plus de variations sensibles de poids (généralement une nuit).

Les résultats sont rassemblés dans le tableau II.

TABLEAU II

Sel	$t°$ C	Perte de poids en %	Perte de poids en NH_3	NH_4Cl/MCl	NH_3/MCl_2
$NiCl_2$	236° C	1,55	— 0,13	0,10	0,095
$MnCl_2$	230° C	1,55	— 0,115	0,10	0,104
$CdCl_2$	220° C	2,20	— 0,24	0,14	0,143
$ZnCl_2$	250° C	2,60	— 0,32	0,16	0,167

Nous y avons figuré :

— Colonne I : la nature du chlorure étudié.

— Colonne II : la température de l'expérience.

— Colonne III : la perte de poids exprimée en pourcentage par rapport au poids de chlorure de départ.

— Colonne IV : le nombre de molécules d'ammoniac correspondant à cette perte de poids (c'est cette grandeur qui apparaît sur les courbes de dissociation isotherme des figures 2, 3, 4 du chapitre premier et c'est pour cette raison que nous avons jugé bon de la faire figurer).

— Colonne V : le nombre de moles de chlorure d'ammonium sublimé par rapport au nombre de moles de chlorure anhydre.

— Colonne VI : le nombre de moles d'ammoniac dosées dans le résidu (méthodes de Kjeldahl) par rapport au nombre de moles de chlorure anhydre.

Ces résultats montrent clairement que la teneur en ammoniac restant dans le résidu est sensiblement égale à la teneur en chlorure d'ammonium éliminé.

Parmi les trois processus envisagés, seules les réactions 1 et 2 sont compatibles avec cette observation, ce qui, compte tenu de la faible probabilité de présence de l'amidure, suggère que la réaction secondaire essentielle à ces températures est celle de la formation d'amidochlorure.

Il était normal de penser que ces réactions seraient facilitées si l'on opérait à température plus élevée, qu'elles auraient lieu avec un meilleur rendement et qu'il serait plus aisé de les mettre en évidence. Nous espérions également, en faisant varier les conditions expérimentales, confirmer ou infirmer l'existence d'amidochlorures et définir éventuellement leur domaine de stabilité.

Avant de tenter ces expériences, il était toutefois nécessaire de mettre au point une technique analytique nous permettant de détecter — au moins de façon qualitative — la présence éventuelle de nitrures, d'amidures ou d'amidochlorures au sein de la phase solide.

Il était malaisé de résoudre le problème uniquement par l'emploi des techniques classiques d'analyse chimique. En effet :

— Il est difficile de récupérer la totalité du chlorure d'ammonium sublimé qui risque d'être partiellement entraîné par le courant d'ammoniac.

— L'analyse des produits de la réaction par hydrolyse permet seulement de doser l'azote total sous forme d'ions ammonium, mais ne permet nullement de distinguer entre l'azote engagé dans une combinaison du type nitrure et celui engagé dans une combinaison du type amidure, amidochlorure ou même ammine.

C'est pourquoi il nous a paru nécessaire d'envisager également l'étude des phases solides par des techniques physico-chimiques.

Parmi celles-ci, et compte tenu des moyens dont nous disposions, deux méthodes pouvaient être envisagées : la radiocristallographie et la spectroscopie infra-rouge. Sans vouloir entrer dans le détail de l'application de ces techniques à ce problème particulier, détail qui sera exposé dans le chapitre III, nous nous contenterons d'indiquer les résultats essentiels que nous avons obtenus :

— La présence des nitrures a pu être mise en évidence sans difficulté par radiocristallographie. Il est, par contre, malaisé d'identifier par cette technique les amidochlorures et les amidures éventuels.

— L'étude préalable du spectre infra-rouge de certains amidures et des amidohalogénures de mercure nous a permis de localiser les bandes d'absorption correspondant aux vibrations du groupement — NH dans ces deux types de composés.

La présence de ces bandes qui n'ont d'ailleurs pas la même position dans le cas des amidures et des amidohalogénures nous a permis, effectivement, de confirmer la présence d'amidochlorures et d'infirmer celle d'amidures Nous verrons le détail de cette étude à la fin du chapitre III.

Cette méthode d'identification ayant été mise au point, deux séries d'expériences à température relativement élevée ont été tentées :

– Dans la première série nous avons essayé de faire réagir directement l'ammoniac gazeux sur les chlorures anhydres.

– Dans la seconde série, nous avons étudié la décomposition thermique de quelques ammines.

I. Action de l'ammoniac sur les chlorures anhydres.

Un tube laboratoire identique à celui utilisé pour la préparation des ammines (« Nacelle réactionnelle » chapitre IV) et contenant le chlorure, est placé dans un four Chevenard à régulation automatique.

Afin d'éviter, ou tout au moins de limiter au maximum, la formation intermédiaire d'ammines, le chlorure de départ est porté à la température de l'expérience avant le passage du courant d'ammoniac. Après introduction du chlorure (généralement un gramme) la montée de température du four est effectuée en maintenant au-dessus du produit une pression d'ammoniac inférieure à la tension de vapeur de la monoammine correspondante. Lorsque la température de régime est atteinte, la pression d'ammoniac est alors augmentée et maintenue à 1 atmosphère.

Le domaine des températures exploré est compris entre 335° C, correspondant à la température de sublimation du chlorure d'ammonium sous pression normale, et 600° C. Dans ces conditions, le chlorure d'ammonium formé est éliminé du milieu réactionnel et recueilli sur les parois du tube laboratoire.

La réaction dans le cas du chlorure de nickel est différente de celle des autres chlorures métalliques étudiés; nous envisagerons donc successivement :

— l'action de l'ammoniac sur le chlorure de nickel que nous étudierons avec quelques détails,

— l'action de l'ammoniac sur les autres chlorures que nous résumerons brièvement.

a) Action de l'ammoniac sur $NiCl_2$

Le domaine de température a été exploré de 20 en 20° C; le temps de réaction était de l'ordre de 4 h.

Nous nous contenterons de donner quelques résultats particulièrement caractéristiques.

— *Expériences conduites à 500° C*

Au cours de la réaction, on note un dégagement d'azote. Un dispositif convenable permet de mesurer le volume formé.

Le résidu obtenu est noir vif, difficilement soluble dans l'eau et les acides dilués, aisément soluble dans les acides sulfurique et nitrique 6 N. Après dissolution, ce résidu ne donne pas de trouble apparent au nitrate d'argent; son spectre de diffraction aux rayons X est identique à celui du nitrure Ni_3N donné par Juza et Sachze [21].

Dans le tableau III, nous rassemblons les résultats de nos dosages ainsi que les valeurs théoriques correspondant à la réaction totale de formation de Ni_3N selon l'équation

$$3\ NiCl_2 + 8\ NH_3 \rightarrow Ni_3N + 6\ NH_4Cl + 1/2\ N_2.$$

Tableau III

	Poids de résidu	Poids de NH_4Cl sublimé	Volume d'azote recueilli	Poids de NH_4^+ après hydrolyse du résidu
Mesuré . . .	0,4676 g	0,8233 g	28,4 cm³	0,0454 g
Théorique . .	0,4880 g	0,8254 g	28,8 cm³	0,0451 g

Ces résultats correspondent à une réaction effectuée à partir de 1 g de $NiCl_2$.

Ces observations nous permettent d'affirmer que l'action de l'ammoniac, à 500° C, sur le chlorure de nickel, conduit à la formation complète et irréversible (du moins dans ces conditions) du nitrure Ni_3N selon l'équation ci-dessus.

— *Expériences conduites à 380° C*

On note également un dégagement d'azote, mais beaucoup plus faible que dans le cas de la réaction à 500° C.

Le résidu est noir. Son spectre de rayons X que nous étudierons au chapitre III est très complexe. Il met en évidence la présence de Ni_3N, de $NiCl_2$ et de $NiClNH_2$.

Son spectre d'absorption infra-rouge (fig. 13, chapitre III) présente des bandes que l'on peut attribuer aux vibrations du groupement — NH_2 de l'amidochlorure.

Les résultats relevés sur la première ligne du tableau IV correspondent à un temps de réaction de 4,30 h et à une prise d'essai de 1,735 g de $NiCl_2$.

A partir des poids de NH_4Cl et de résidu recueilli, on peut calculer la composition de celui-ci en admettant qu'il ne se forme que du nitrure et de l'amidochlorure : il serait constitué de 17,8 % de Ni_3N, 75,5 % de $NiClNH_2$ et 6,7 % de $NiCl_2$ non transformé. Il est alors possible de calculer le volume d'azote qui aurait dû se dégager ainsi que le poids de NH_4^+ que l'on aurait dû obtenir après hydrolyse. Ce sont ces valeurs calculées qui figurent à la seconde ligne du tableau IV.

Tableau IV

	Poids de Résidu	Poids de NH_4Cl sublimé	Volume d'azote recueilli	Poids de NH_4^+ après hydrolyse du Résidu
Mesuré. . .	1,376 g	0,794 g	12,0 cm^3	0,206 g
Théorique . .	1,376 g	0,794 g	8,85 cm^3	0,196 g

La correspondance n'est pas très bonne; nous pensons que cet écart est dû, comme nous l'avons déjà dit, aux difficultés de l'analyse.

b) Action de l'ammoniac sur les autres chlorures

Une étude plus rapide, effectuée sur les chlorures de cadmium et de manganèse, nous a montré qu'il se formait, dans chaque cas, des nitrures, mais sans dégagement d'azote.

Les réactions sont donc vraisemblablement :

$$3\ CdCl_2 + 8\ NH_3 \rightarrow Cd_3N_2 + 6\ NH_4Cl$$

$$3\ MnCl_2 + 8\ NH_3 \rightarrow Mn_3N_2 + 6\ NH_4Cl$$

L'analyse aux rayons X confirme la formation de ces deux nitrures; pour des températures voisines de 500° C, le rendement de ces réactions est de l'ordre de 20 %.

Les spectres d'absorption infra-rouge présentent également de faibles pics que l'on peut attribuer aux vibrations du groupement $-NH_2$ des amidochlorures. La présence d'amidochlorure est donc probable.

Les observations faites au cours de l'étude de $NiCl_2$ restent certainement valables dans ces deux cas.

II. Décomposition thermique des ammines.

a) Sous pression normale

Après avoir réalisé le vide primaire au-dessus des produits, ceux-ci sont portés brutalement à la température de l'expérience. La pression d'ammoniac libéré par dissociation augmente très rapidement ; quand elle atteint 1 atmosphère, on la maintient à cette valeur en laissant l'excès d'ammoniac se dégager vers les barboteurs.

Les températures choisies permettent la sublimation de NH_4Cl et la décomposition rapide des ammines. Ces expériences sont donc réalisées dans des conditions voisines de celles qui précèdent puisque l'ammoniac peut réagir, sous une pression de 1 atmosphère, sur le chlorure.

Voici par exemple les résultats obtenus avec le composé $NiCl_2$, 5,71 NH_3 :

— Par chauffage à 400° C, on note un dégagement très faible d'azote et la formation de chlorure d'ammonium. Le dosage du résidu correspond à la composition globale : 1 Ni, 1,56 Cl, 0,42 NH_3. L'analyse aux rayons X révèle la présence de traces de Ni_3N, les trois raies les plus intenses de celui-ci apparaissent très faiblement sur le spectre de diffraction alors que celles de $NiCl_2$ sont beaucoup plus marquées. L'analyse par spectrophotométrie met en évidence l'existence certaine des groupements — NH_2.

— Le chauffage à 600° C donne un résidu de composition globale : 1 Ni, 1,90 Cl, 0,13 NH_3. Les spectres de rayons X et d'absorption infrarouge sont très voisins de ceux obtenus par décomposition thermique à 400° C.

Les résidus de ces traitements sont donc des mélanges de nitrure, d'amidochlorure et de chlorure qui n'a pas réagi. D'après les dosages, la proportion de celui-ci est plus importante à 600° C qu'à 400° C, puisque si l'on admettait que la quantité de Ni_3N formé est négligeable, la composition du mélange obtenu à 400° C serait : 60 % de $NiCl_2$ et 40 % de $NiClNH_2$ et celle du mélange obtenu à 600° C serait : 87 % de $NiCl_2$ et 13 % de $NiClNH_2$.

Si l'on compare ces résultats à ceux décrits dans le paragraphe précédent on peut remarquer que la proportion de $NiCl_2$ n'ayant pas réagi est beaucoup plus grande lorsque l'on décompose les ammines que lorsque l'on fait réagir l'ammoniac sur les chlorures anhydres.

b) Sous pression élevée

Deux essais de chauffage en tube scellé (on réalise un vide primaire à 20° C, puis les tubes sont portés à 480° C et 400° C), ont conduit à des

résidus verts. La présence de $NiClNH_2$ est très caractéristique sur les spectres infra-rouges alors que celle de Ni_3N n'est pas observée sur les spectres de rayons X; ceux-ci révèlent par contre toujours la présence d'un excès de $NiCl_2$.

Les expériences que nous venons de décrire et qui ont été conduites, rappelons-le, dans un but essentiellement qualitatif, montrent clairement que, dans le domaine de température exploré, la présence simultanée de chlorure anhydre et d'ammoniac peut conduire à la formation d'amidochlorure et de nitrure.

Il est intéressant, au risque de nous répéter, d'en résumer brièvement les résultats essentiels :

1° L'action de l'ammoniac sur les chlorures anhydres conduit en général à des mélanges en proportions variables, de chlorure n'ayant pas réagi, d'amidochlorure et de nitrure.

Il a été possible dans un cas particulier — celui du chlorure de nickel soumis à l'action de l'ammoniac à 500° C — d'isoler le nitrure à l'état pur.

Il n'a, par contre, jamais été possible d'isoler des mélanges renfermant de l'amidochlorure exempts de nitrure.

Toutefois, il semble bien que, lorsque la température diminue, le rapport entre le nombre de moles d'amidochlorures formé et le nombre de moles de nitrure décroît de façon notable. Il n'est donc pas impensable qu'à des températures inférieures à 335° C, il soit possible d'isoler des mélanges exempts de nitrure.

2° Lorsqu'une ammine est portée brusquement à une température comprise entre 350 et 600° C et que cette décomposition se poursuit sous une pression d'ammoniac de 1 atmosphère, on note également la formation d'amidochlorure et de nitrure en proportions toutefois plus faibles que dans le cas des expériences précédentes.

Toutes ces observations sont compatibles avec la mise en jeu :

— soit des deux réactions simultanées :

$$MCl_2 + 2\,NH_3 \rightarrow MClNH_2 + NH_4Cl$$

ou

$$\begin{cases} 3\,MCl_2 + 8\,NH_3 \rightarrow M_3N_2 + 6\,NH_4Cl \\ 3M\,Cl_2 + 8\,NH_3 \rightarrow M'_3N + 6\,NH_4Cl + 1/2\,N_2 \quad \text{lorsque } M' = Ni \end{cases}$$

— soit des deux réactions successives :

$$MCl_2 + 2\,NH_3 \rightarrow MClNH_2 + NH_4Cl$$

ou

$$\begin{cases} 3\,MClNH_2 + 2\,NH_3 \rightarrow M_3N_2 + 3\,NH_4Cl \\ 3\,M'ClNH_2 + 2\,NH_3 \rightarrow M'_3N + 3\,NH_4Cl + 1/2\,N_2 \quad \text{lorsque } M' = Ni \end{cases}$$

Elles ne permettent pas de trancher entre les deux mécanismes possibles, ni d'affirmer que ces réactions sont ou non réversibles puisque toutes les expériences ont été conduites en régime dynamique.

De toute façon, cette étude, conduite dans un domaine de température supérieur à celui qui avait été exploré dans le chapitre premier, suggère qu'il est possible qu'à des températures inférieures ou égales à 200° C, l'ammoniac gazeux, maintenu sous une pression de l'ordre de 1 atmosphère, réagisse sur les chlorures anhydres pour donner des amidochlorures sans formation appréciable de nitrures.

Cette hypothèse permet d'expliquer assez bien certaines particularités des courbes de fixation étudiées dans le premier chapitre. Montrons-le sur un exemple :

— Lorsque l'on fixe l'ammoniac à 25° C sur $NiCl_2$ sous une pression de 1 atmosphère (fig. 5, chapitre premier), on obtient une phase limite de formule globale $NiCl_2$, 5,90 NH_3 au lieu de la composition $NiCl_2$, 6 NH_3 à laquelle on serait en droit de s'attendre. Ce décalage s'explique très bien si l'on admet qu'à la réaction de formation de l'ammine se superpose la réaction donnant naissance à l'amidochlorure. La phase limite serait en fait, composée de 96 % de $NiCl_2$, 6 NH_3 et de 4 % d'un mélange équimoléculaire de $NiClNH_2$ et de NH_4Cl.

Par contre, cette hypothèse ne permet nullement d'interpréter les modalités de la dissociation des ammines sous une pression de 1 torr. Étudions, par exemple, la dissociation de l'hexammine du chlorure de zinc et supposons que le corps de départ soit uniquement constitué par l'hexammine pure $ZnCl_2$, 6 NH_3. La dissociation complète correspond à une perte de poids de 2,60 % (tableau II) et le produit final devrait correspondre à la composition : 84 % $ZnCl_2$ et 16 % $ZnClNH_2$. Il semble extrêmement peu vraisemblable que, sous une pression de 1 torr, l'ammoniac puisse réagir avec les ammines intermédiaires ou le chlorure finalement obtenu pour donner une telle proportion d'amidochlorure. Dans ce cas, on peut évidemment penser que ce n'est pas l'ammoniac gazeux qui réagit, mais l'ammoniac déjà contenu dans l'ammine selon une réaction du type :

$$MCl_2, x\ NH_3 \rightarrow MClNH_2 + NH_4Cl + (x - 2)\ NH_3$$

que nous conviendrons d'appeler réaction de « conversion interne ».

Cette hypothèse, un peu différente de celle avancée précédemment ne saurait être exclue *a priori*, mais il est clair que l'une ou l'autre ne permettent pas d'interpréter la position des phases limites intermédiaires observées par dissociation. En effet, celles-ci correspondent, dans le cas de $ZnCl_2$,

respectivement à 5,80 NH_3, 3,84 NH_3 et 1,87 NH_3 (fig. 1, tableau I, chapitre premier). Le défaut par rapport à la composition stœchiométrique est donc sensiblement constant. Or, dans le cadre des hypothèses faites, ce défaut ne saurait provenir que de la formation d'une certaine quantité d'amidochlorure par action du gaz ammoniac, ou par réaction de « conversion interne ». Puisque le décalage entre les phases limites et les phases stœchiométriques reste sensiblement constant, il faudrait donc admettre que l'amidochlorure existe au début de l'expérience et ne se forme plus après, quoique la température soit de plus en plus élevée.

En fait, affirmer que la réaction de formation d'amidochlorure n'a lieu qu'au début de l'expérience revient à supposer que le corps de départ contient déjà l'amidochlorure et qu'ensuite, dans les conditions opératoires envisagées, la réaction de conversion n'a pratiquement plus lieu.

Nous avons donc été conduit tout naturellement à nous demander si les hexammines de départ, obtenues par action de l'ammoniac liquide sur les chlorures anhydres, ne renfermeraient pas déjà une certaine quantité d'amidochlorure provenant d'une réaction d'ammoniolyse ayant lieu au cours de la préparation :

$$MCl_2 + 2\,NH_{3\,Liq.} \rightarrow MClNH_2 + NH_4Cl$$

La façon la plus probante de justifier ou d'infirmer cette hypothèse consistait manifestement à tenter de préparer les ammines dans des conditions telles que toute ammoniolyse soit impossible.

Si les composés préparés de cette façon ont des propriétés nettement distinctes de celles des composés préparés au sein de l'ammoniac liquide, il nous sera alors possible d'envisager de façon légitime l'hypothèse de l'ammoniolyse des produits de départ.

Ce sont ces préparations et cette comparaison qui font l'objet du paragraphe suivant.

B. COMPARAISON ENTRE LES AMMINES SELON LEUR MODE DE PRÉPARATION

Toutes les observations du premier chapitre concernent des composés préparés, soit par fixation directe d'ammoniac gazeux sur le chlorure anhydre, soit en laissant ce sel en contact avec un excès d'ammoniac liquide. Dans le cas du chlorure de manganèse, ce sont les seules méthodes possibles. Les tentatives de préparation en solution ammoniacale conduisent à des mélanges renfermant des proportions variables de dioxyde [19].

On peut éviter cet inconvénient dans le cas des chlorures de nickel et de cadmium.

Nous avons donc préparé ces ammines par les deux méthodes, puis nous avons comparé les modalités de leurs dissociations à la thermobalance, leurs densités, leurs spectres de rayons X, ainsi que leurs spectres d'absorption infra-rouge.

La première méthode de préparation a été évoquée au chapitre premier et a déjà été décrite en détail dans l'article [19]. Rappelons que les phases limites obtenues répondaient aux formules globales : $NiCl_2$, 5,71 NH_3 et $CdCl_2$, 1,86 NH_3. Nous conviendrons de les appeler : ammines préparées par « voie anhydre », voire « ammines anhydres ».

La seconde méthode de préparation dite par « voie aqueuse » consiste à laisser reposer des solutions ammoniacales d'halogénures de concentrations bien déterminées. Nous préciserons les conditions opératoires d'obtention de l'hexammine du chlorure de nickel et de la diammine du chlorure de cadmium au chapitre IV.

Les produits obtenus sont bien cristallisés et correspondent exactement aux formules stœchiométriques $NiCl_2$, 6 NH_3 et $CdCl_2$, 2 NH_3 que nous conviendrons d'appeler « ammines aqueuses ».

Nous avons comparé ces composés à ceux correspondants, mais obtenus par action de l'ammoniac liquide.

Pour comparer ces deux séries de composés, nous avons utilisé :

— des études thermogravimétriques,
— des études densimétriques,
— des études spectrales aux rayons X et aux infra-rouges.

Nous allons les voir successivement :

— L'étude thermogravimétrique de la dissociation des diverses ammines révèle trois points essentiels :

1° Notons d'abord que les ammines préparées par action de l'ammoniac liquide sont plus facilement dissociables.

Nous voyons par exemple sur la figure 7 les courbes de dissociation obtenues en montée linéaire de température pour les dérivés du chlorure de nickel. Celle relative à « $NiCl_2$, 6 NH_3 aqueux » est située bien au-dessus de celle relative à « $NiCl_2$, 5,71 NH_3 anhydre ».

Des observations équivalentes se retrouvent pour les ammines dérivées du chlorure de cadmium.

2° Notons ensuite que la dissociation des composés stœchiométriques préparés en solution ammoniacale conduit à la formation d'ammines

également stœchiométriques, tandis que la dissociation des composés préparés par action de l'ammoniac liquide conduit, comme nous l'avons déjà vu à des phases dont la teneur correspond à 1,83 et 0,83 molécules pour une molécule de chlorure.

3° Notons enfin que la dissociation totale redonne bien le chlorure anhydre de départ dans le cas des composés préparés en solution ammoniacale. Par contre, comme nous l'avons déjà dit, la dissociation totale des produits préparés par action de l'ammoniac liquide conduit à un substrat plus léger que le chlorure de départ et qui contient de l'azote.

Cette étude thermogravimétrique fait apparaître très nettement le lien qui existe entre la composition des ammines obtenues et le mode de préparation.

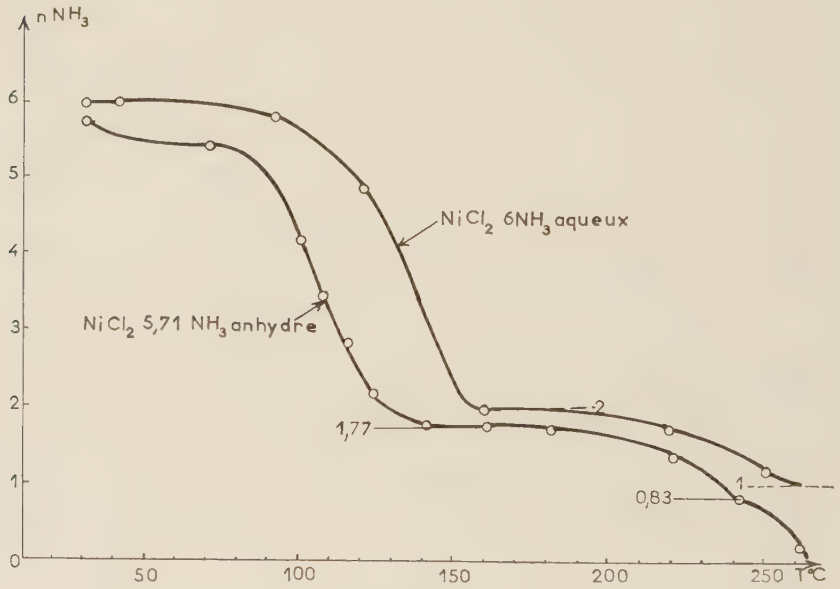


Fig. 7.

— L'étude des densités révèle également une différence de comportement selon le type de préparation comme le montrent les résultats du tableau V.

Les composés préparés par action de l'ammoniac liquide ont toujours une densité inférieure à celle des ammines préparées en solution ammoniacale.

— Par contre, l'étude radiocristallographique aux rayons X ne met pas en évidence de différence appréciable entre les deux types de composés.

Il faut cependant remarquer que le nombre de motifs par cellule élémentaire n'est entier qu'à condition d'utiliser dans les calculs la valeur des densités des ammines préparées en solution ammoniacale (tableau V).

TABLEAU V

Ammine	Densité à 0° C	Motifs par maille
$NiCl_2$, 6 NH_3 aqueux	1,535	4,01
$NiCl_2$, 5,71 NH_3 anhydre	1,415	3,70
$CdCl_2$, 2NH_3 aqueux	2,62	4,02
$CdCl_2$, 1,86 NH_3 anhydre	2,41	3,69

— L'étude systématique par spectrophotométrie infra-rouge des composés nous permet de donner la raison de ces différences et de confirmer l'hypothèse de l'ammoniolyse préalable.

Sur la figure 8, nous avons représenté les spectres d'absorption des ammines du chlorure de cadmium, ainsi que celui de l'amidochlorure de mercure.

— En *a* — le spectre de $HgClNH_2$ qui nous servira de référence.

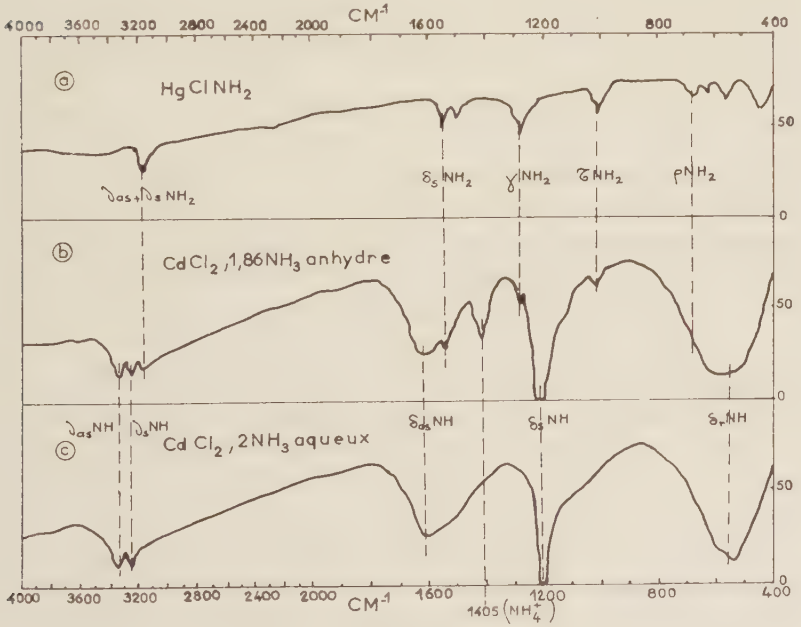


Fig. 8.

— En *b* — celui du composé préparé par action de l'ammoniac liquide : « $CdCl_2$, 1,86 NH_3 anhydre ».

— En *c* — celui du composé préparé en solution ammoniacale : « $CdCl_2$, 2 NH_3 aqueux ».

Les spectres *b* et *c* sont voisins et les absorptions importantes observées correspondent aux vibrations des groupements NH des molécules d'ammoniac coordiné. Mais sur le spectre du composé « anhydre », il apparaît des petits pics d'absorption supplémentaires peu intenses mais bien individualisés.

Le pic à 1 405 cm^{-1} caractérise les vibrations de l'ion ammonium, les autres sont spécifiques des vibrations du groupement — NH_2.

Ces résultats mettent en évidence de façon très sûre que le composé $CdCl_2$, 1,86 NH_3 est bien un mélange de $CdCl_2$, 2 NH_3 ,$CdClNH_2$ et NH_4Cl.

Comme nous le verrons plus en détail au chapitre III, tous les composés préparés par action de l'ammoniac liquide sur les chlorures envisagés, absorbent à ces longueurs d'onde caractéristiques des amidochlorures et de l'ion ammonium.

L'ensemble de ces différences montre l'importance du mode de préparation et permet d'avancer que, tout au moins dans les cas étudiés, les composés préparés par action de l'ammoniac liquide ne sont pas des corps purs. Lors de ce type de préparation, il se produit bien la réaction secondaire :

$$MCl_2 + 2\ NH_3 \rightarrow MClNH_2 + NH_4Cl$$

Cette réaction d'ammoniolyse est compétitive de celle de formation d'ammine.

Dans les conditions qui sont celles de préparation par voie anhydre, c'est-à-dire recouvrement des chlorures anhydres par un excès d'ammoniac liquide et élimination de cet excès par distillation simple donc vers — 33° C, cette ammoniolyse est limitée.

L'ammoniolyse des halogénures dans l'ammoniac liquide a déjà été observée pour d'autres composés : la mise au point de Fernelius et Bowman dès 1940 [26] précise que les composés obtenus en traitant un halogénure soit à l'état solide, soit en solution dans un solvant inerte, par de l'ammoniac, ne sont pas nécessairement des ammines, mais peuvent être constitués par un mélange d'amidure, d'imide, de nitrure, d'amidohalogénure et de chlorure d'ammonium. Ils notent déjà que cette ammoniolyse peut être complète dans le cas des halogénures des groupes IV et V de la classification périodique.

Une nouvelle mise au point parue dans *Progress in inorganic Chemistry* éditée par Cotton en 1964 [27] classe les métaux selon que l'action de l'ammoniac sur les halogénures conduit à la formation de composés d'addition ou à la formation de composés résultant de l'ammoniolyse. Les deux types de réactions envisagées sont :

$$MXn + y\ NH_3 \rightarrow MXx, y\ NH_3$$

et

$$MXn + 2y\ NH_3 \rightarrow MX\,(n - y)(NH_2)\ + y\ NH_4X$$

Seuls les halogénures des métaux alcalins et alcalino-terreux ne donnent que des composés d'addition.

D'après les travaux de Fowles et de ses collaborateurs [28] à [33], l'ammoniolyse est importante pour les halogénures des métaux des groupes III_A, IV_A, III_B, IV_B et V_B; elle est plus faible pour ceux des groupes V_A et VI_A. Cet auteur note qu'elle est plus importante quand le métal est à son degré d'oxydation le plus élevé.

Nos observations mettent en évidence que cette réaction d'ammoniolyse partielle a lieu également pour certains halogénures de métaux des groupes II_B, VII_A et VIII.

Quoi qu'il en soit, en plus des réactions qui peuvent avoir lieu entre, l'ammoniac gazeux sous une pression de 1 atmosphère et qui expliquent comme nous l'avons déjà vu, les modalités de la fixation de ce gaz sur le chlorure anhydre, nous sommes donc certain que l'ammoniac liquide est susceptible de réagir avec les chlorures anhydres par une réaction d'ammoniolyse partielle. Les produits dont nous avons étudié la dissociation sous une pression de 1 torr ne sont donc pas des phases pures, mais des mélanges complexes renfermant, outre les ammines stœchiométriques, des produits provenant de l'ammoniolyse initiale.

Il reste à confronter de façon plus détaillée les conséquences de ce phénomène avec les modalités observées au cours des dissociations.

Si l'on admet que la réaction de conversion interne est négligeable par rapport à celle d'ammoniolyse partielle, la quantité de chlorure d'ammonium recueillie par dissociation totale permet de déterminer le taux d'ammoniolyse à partir des résultats présentés dans le tableau II.

Ce taux est proportionnel au nombre de moles de NH_4Cl ainsi qu'au nombre de moles d'ammoniac dosé dans le résidu par rapport au nombre de moles de chlorure anhydre (tableau VI). Cette bonne correspondance nous avait d'ailleurs déjà permis d'avancer l'hypothèse de formation de l'amidochlorure.

Tableau VI

Sel	NH_4Cl/MCl_2	NH/MCl_2	% $MCl\,NH_2$
$NiCl_2$	0,10	0,095	10
$MnCl_2$	0,10	0,104	10
$CdCl_2$	0,14	0,143	14
$ZnCl_2$	0,16	0,167	16

A partir de la connaissance du taux d'ammoniolyse et en admettant toujours, ce qui semble légitime, que l'importance de la réaction de conversion interne est négligeable tout au long de la dissociation, il doit alors être possible de retrouver la composition des mélanges complexes que nous avons appelés « phases limites ».

Considérons par exemple la phase $NiCl_2$, 5,71 NH_3; d'après le taux d'ammoniolyse elle doit, *a priori*, être constituée par un mélange de 9 moles de $NiCl_2$, 6 NH_3 pour 1 mole de $NiClNH_2$ et 1 mole de NH_4Cl. La détermination de la composition globale correspondante conduit à la formule $NiCl_2$, 5,60 NH_3, ce qui est en désaccord avec le résultat obtenu. Cet écart est général. Pour tenter de l'expliquer, nous avons été conduit à admettre que souvent les amidochlorures se trouvent engagés dans le mélange sous forme d'ammines d'amidochlorure.

Cette hypothèse n'est pas gratuite :

— De Gelis [22] pense que $CrCl_3$ réagit avec l'ammoniac pour donner $CrNH_2Cl_2$, NH_3.

— Nous avons, par ailleurs, observé que l'amidochlorure de mercure, que l'on prépare facilement [36], [37] fixe l'ammoniac : à — 20° C, sous une pression de 1 atmosphère, il fixe quatre molécules en moins de 4 h. Il se forme la tétrammine de l'amidochlorure de mercure $HgClNH_2$, 4 NH_3; la dissociation de ce composé sous 1 torr conduit à la formation des ammines inférieures à 2 et 1 molécules d'ammoniac.

Il n'est donc pas impensable que les « phases limites » renferment de tels types de composés. Si on l'admet, et si l'on reprend les calculs précédents, il est possible d'obtenir un accord satisfaisant :

Par exemple le composé de formule globale $NiCl_2$, 5,71 NH_3 serait un mélange de :

— 9 moles de $NiCl_2$, 6 NH_3,
— 1 mole de $NiClNH_2$, NH_3,
— 1 mole de NH_4Cl;

Celui de formule globale $ZnCl_2$, 3,84 NH_3 serait un mélange de :

— 5 moles de $ZnCl_2$, 4 NH_3,

— 1 mole de $ZnClNH_2$, NH_3 et 1 mole de NH_4Cl.

Nous avons donc tout naturellement cherché à contrôler l'existence de ces ammines d'amidochlorure par une étude détaillée des tensions de vapeur de quelques mélanges.

C. MISE EN ÉVIDENCE D'AMMINES D'AMIDOCHLORURE PAR ÉTUDE TENSIOMÉTRIQUE

I. Système $NiCl_2$-NH_3.

Plusieurs auteurs et particulièrement Ephraïm [16], Biltz [17], Hart-Partington [18] et Peters [15] se sont intéressés aux tensions de dissociation des différentes ammines du chlorure de nickel. Les domaines de températures et de pressions explorés étaient assez étroits et les résultats peu concordants. Nous avons repris ces expériences en particulier dans le domaine des basses pressions. D'autre part, nous avons poursuivi à cette occasion la comparaison entre le comportement des ammines préparées par voie aqueuse et celui des ammines préparées par voie anhydre.

Il existe trois ammines donnant lieu aux équilibres (1), (2), (3) :

$$NiCl_2, 6\ NH_3 \rightleftharpoons NiCl_2, 2\ NH_3 + 4\ NH_3 \qquad (1)$$

$$NiCl_2, 2\ NH_3 \rightleftharpoons NiCl_2, NH_3 + NH_3 \qquad (2)$$

$$NiCl_2, NH_3 \rightleftharpoons NiCl_2 + NH_3 \qquad (3)$$

Ces trois équilibres sont monovariants.

Dans le cas des ammines « aqueuses », les courbes représentatives $\log_{10} p = f\left(\frac{1\,000}{T}\right)$ (fig. 9) sont constituées par les trois segments de droites α, β, γ caractérisant les 3 équilibres (1), (2), (3).

Nous pouvons en déduire la valeur des chaleurs de formation standard de chaque ammine en appliquant la formule de Vant'hoff :

$$\frac{\partial}{\partial T}(\log Kp) = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

Nous avons ainsi obtenu :

$$\Delta H_1 = -15\,010 \text{ cal}$$
$$\Delta H_2 = -17\,500 \text{ cal}$$
$$\Delta H_3 = -21\,020 \text{ cal}$$

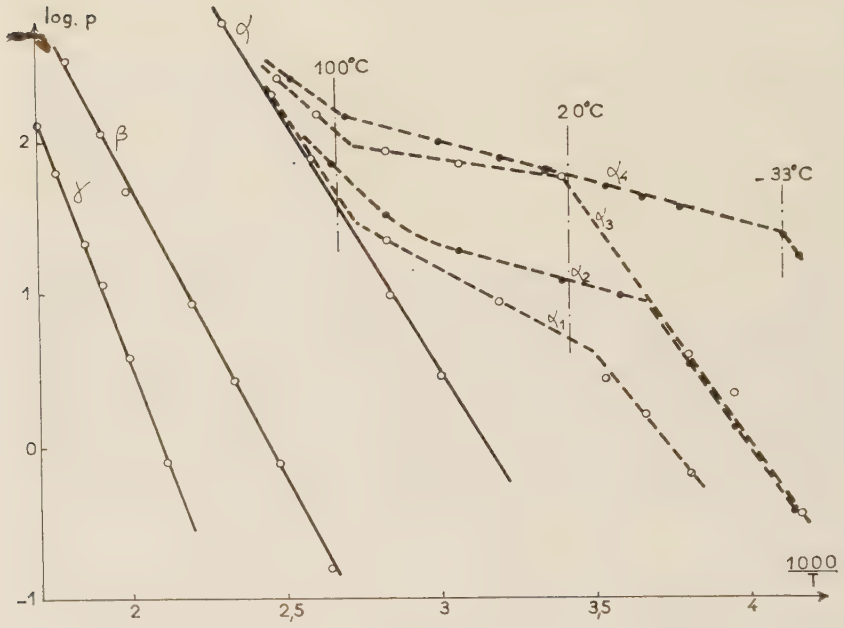


Fig. 9.

Ces valeurs sont voisines de celles de Biltz [17] qui donne pour les trois réactions respectivement 14 000, 18 000 et 21 600 cal et de celle d'Ephraïm qui donne pour la réaction (1) 16 300 cal.

Par contre, si l'on opère avec les ammines « anhydres » et de composition voisine de $NiCl_2$, 6 NH_3, on observe des tensions de vapeur nettement supérieures à celles d'un mélange d'hexammine et de diammine.

Ces résultats sont en accord avec ceux de Peters [15] qui obtenait des pressions nettement plus élevées lors de ses mesures sur un produit qu'il préparait par action de l'ammoniac liquide.

Sur cette même figure 9, nous avons représenté les courbes α_1, α_2, α_3, α_4 qui correspondent respectivement aux variations des tensions de vapeur

d'ammoniac en fonction de la température des mélanges de composition globale :

$NiCl_2$, 5,73 NH_3 (α_1); $NiCl_2$, 5,85 NH_3 (α_2)

$NiCl_2$, 5,95 NH_3 (α_3); $NiCl_2$, 6,03 NH_3 (α_4)

Ce sont ces divers résultats, *a priori* aberrants, que nous allons chercher à interpréter.

Les courbes α_1, α_2, α_3, α_4 relatives à des produits de composition voisine de celle de l'hexammine de $NiCl_2$, peuvent être en première approximation décomposées en trois portions rectilignes :

— La portion correspondant aux faibles températures ne peut être due à l'équilibre (1). Il est logique de penser qu'elle est due à un équilibre entre des ammines d'amidochlorure du type :

$$NiClNH_2, x\ NH_3 \rightarrow NiClNH_2, y\ NH_3 + (x - y)\ NH_3$$

— La portion médiane a une pente très faible et nous avons calculé que l'accroissement de pression était seulement dû à la dilatation de l'ammoniac libéré au niveau de la première cassure.

— La dernière portion correspondant aux températures les plus élevées tend à se confondre avec α.

Admettons cette hypothèse. Dans ces conditions, l'allure des courbes s'interprète de façon satisfaisante : la quantité d'amidochlorure est faible et le tensiomètre a un volume mort important (chapitre IV, ξ B); lorsque l'on élève la température la quantité d'ammoniac en phase vapeur va donc augmenter et il est légitime de penser que la première cassure observée correspond à la dissociation totale de l'ammine d'amidochlorure.

A partir de cet instant, il n'y a plus de réaction possible entre l'ammoniac gazeux et les phases solides; le nombre de molécules d'ammoniac en phase vapeur reste invariable et la partie médiane des courbes s'interprète très bien en tenant compte seulement de la dilatation.

Lorsque la température atteint une valeur telle que la tension de vapeur d'ammoniac correspondant à l'équilibre (1) est atteinte, la courbe tend à se confondre avec α.

Examinons maintenant chaque courbe α_1, α_2, α_3, α_4 en particulier.

— La courbe α_4 est relative au mélange de formule globale $NiCl_2$, 6,03 NH_3. En examinant cette formule, on s'attend à ce qu'un tel mélange contienne de l'ammoniac en excès. Si on l'admet, la branche inférieure devrait correspondre à l'équilibre monovariant $NH_{3\ Liq.} \rightleftharpoons NH_{3\ Vap.}$.

Cette hypothèse est toutefois en contradiction apparente avec les valeurs numériques correspondant à un tel équilibre, c'est ainsi qu'à une température de — 33° C, devrait correspondre une pression de 1 atmosphère. La pression mesurée est alors de 40 torr. Cet écart ne saurait cependant éliminer *a priori* l'hypothèse faite. Il est possible, en effet, que la très faible quantité d'ammoniac en excès se trouve retenue dans les pores de la phase solide qui, rappelons-le, est peu dense ($d = 1{,}415$). L'application de la formule de Kelvin montre en effet que dans ces conditions, la tension de vapeur dépend de la section moyenne des pores.

— Les courbes α_2 et α_3 qui correspondent aux mélanges de compositions globales $NiCl_2$, 5,85 NH_3 et $NiCl_2$, 5,95 NH_3 se confondent dans leur partie inférieure, ce qui tend à prouver que cette partie de courbe correspond à un équilibre entre mêmes phases.

Le mélange de formule globale $NiCl_2$, 5,73 NH_3 doit renfermer des composés donnant lieu à un équilibre différent de celui envisagé pour expliquer les courbes α_2 et α_3.

Il est vraisemblable que les phases solides intervenant dans les équilibres monovariants dont nous venons de parler ne peuvent être que des ammines d'amidochlorures.

A partir des formules globales et comme nous connaissons le taux d'ammoniolyse, nous pouvons donner la composition des différents mélanges, puisque nous savons d'après l'examen des courbes α_4, α_3, α_2 et α_1 qu'il existe trois ammines d'amidochlorure.

Les différents composés de cette étude tensiométrique auraient dans ces conditions la composition donnée sur le tableau VII.

TABLEAU VII

Formule globale	Composition
$10\ NiCl_2, 6{,}03\ NH_3 = 9\ NiCl_2, 6\ NH_3 + 1$	$NiClNH_2, 4\ NH_3 + 1\ NH_4Cl + 0{,}18\ NH_3$
$10\ NiCl_2, 6\ NH_3 = 9\ NiCl_2, 6\ NH_3 + 1$	$NiClNH_2, 4\ NH_3 + 1\ NH_4Cl$
$10\ NiCl_2, 5{,}95\ NH_3 = 9\ NiCl_2, 6\ NH_3 + 2/3$	$NiClNH_2, 4\ NH_3 + 1/3\ NiClNH_2, 2\ NH_3 + 1\ NH_4Cl$
$10\ NiCl_2, 5{,}85\ NH_3 = 9\ NiCl_2, 6\ NH_3 + \varepsilon$	$NiClNH_2, 4\ NH_3 + 1\ NiClNH_2, 2\ NH_3 + 1\ NH_4Cl$
$10\ NiCl_2, 5{,}73\ NH_3 = 9\ NiCl_2, 6\ NH_3 + \varepsilon$	$NiClNH_2, 2\ NH_3 + 1\ NiClNH_2, \ NH_3 + 1\ NH_4Cl$
$10\ NiCl_2, 5{,}71\ NH_3 = 9\ NiCl_2, 6\ NH_3 + 1$	$NiClNH_2, NH_3 + 1\ NH_4Cl$

La première partie des courbes α_2 et α_3 correspondrait alors aux variations des tensions de vapeur de l'équilibre :

$$NiClNH_2, 4\ NH_3 \rightleftharpoons NiClNH_2, 2\ NH_3 + 2\ NH_3$$

et celle de la courbe α_1 correspond à l'équilibre :

$$NiClNH_2, 2\ NH_3 \rightleftharpoons NiClNH_2, NH_3 + NH_3$$

En effet, le mélange de composition $NiCl_2$, 5,85 NH_3 doit contenir peu de tétrammine d'amidochlorure puisque la première cassure de la courbe α_2 apparaît pour une tension d'ammoniac de 10 torr, alors que pour le mélange $NiClNH_2$, 5,95 NH_3 la même cassure correspond à 100 torr.

II. Système $MnCl_2$-NH_3.

Lors de notre premier travail sur les ammines du chlorure de manganèse [19], nous avons tracé les courbes d'équilibre $\log_{10} p = f\left(\frac{1\,000}{T}\right)$ pour les trois équilibres :

$$MnCl_2, 6\ NH_3 \rightleftharpoons MnCl_2, 2\ NH_3 + 4\ NH_3 \quad (4)$$

$$MnCl_2, 2\ NH_3 \rightleftharpoons MnCl_2, NH_3 + NH_3 \quad (5)$$

$$MnCl_2, NH_3 \rightleftharpoons MnCl_2 + NH_3 \quad (6)$$

Les courbes α, β, γ (fig. 10) correspondent respectivement aux équilibres (4), (5), (6). Ces courbes ne sont pas rectilignes sur tout leur parcours, mais présentent une variation brutale de pente ; on peut, en première approximation, les considérer comme constituées par deux segments de droites. Ces résultats nous avaient initialement conduit à admettre que cette rupture de pente était due à une variation brutale de structure pour chaque ammine [19].

Nous avons tenu à vérifier cette hypothèse par des études radiocristallographiques conduites à diverses températures.

Cette étude nous a montré que les spectres de diffraction, d'un composé de formule globale $MnCl_2$, 1,23 NH_3, donc correspondant à la courbe β, n'étaient nullement modifiés selon que l'échantillon est porté par exemple à 180° C ou s'il reste à la température ambiante.

De même, la comparaison du spectre obtenu à 210° C et du spectre à 20° C d'un composé de formule globale $MnCl_2$, 0,65 NH_3 ne révèle aucune différence.

Dans chaque cas, les deux températures sont choisies de telle sorte que les diagrammes correspondent aux deux parties distinctes d'une même

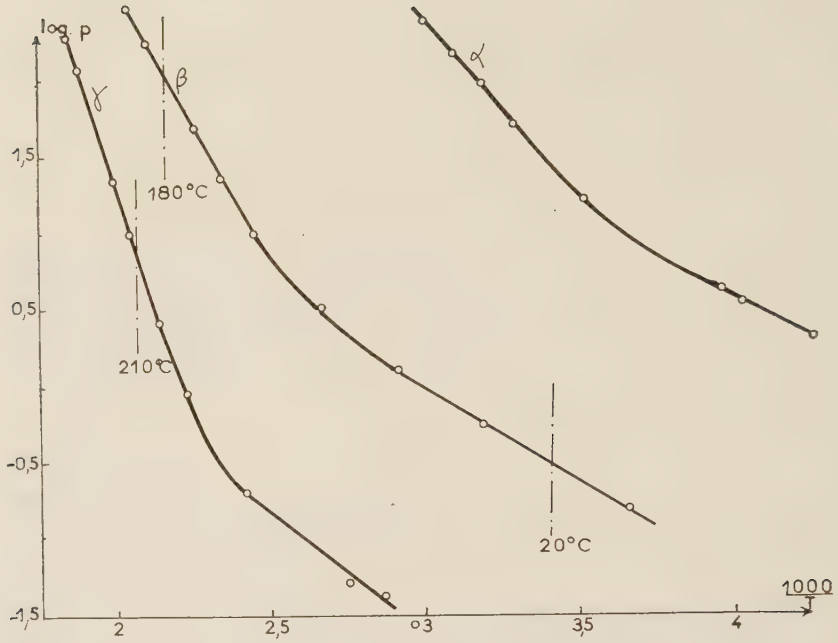


Fig. 10.

courbe d'équilibre. Sur la figure 10, nous avons repéré par des traits verticaux les températures auxquelles ont été enregistrés ces spectres.

Ces changements de pente ne sont donc vraisemblablement pas dus à une variation de structure des ammines.

A la suite de l'étude faite sur $NiCl_2$, il était tentant d'essayer d'interpréter les résultats en admettant aussi la formation d'ammines d'amidochlorure : les parties basses des courbes α, β, γ pourraient être dues respectivement aux équilibres :

$$MnClNH_2, 4\ NH_3 \rightleftharpoons MnClNH_2, 2\ NH_3 + 2\ NH_3$$

$$MnClNH_2, 2\ NH_3 \rightleftharpoons MnClNH_2, NH_3 + NH_3$$

$$MnClNH_2, NH_3 \rightleftharpoons MnClNH_2 + NH_3$$

Évidemment, à première vue, l'aspect est différent de celui observé dans le cas de $NiCl_2$. Cependant, dans celui-ci, les courbes d'équilibre des ammines d'amidochlorure sont sensiblement parallèles aux courbes d'équilibre des ammines de chlorure alors que, dans le cas de $MnCl_2$, les pentes sont très différentes, de telle sorte que la tension de vapeur des ammines d'amido-

chlorure atteint celle des ammines, avant que la dissociation des ammines d'amidochlorure ne soit totale. Ceci élimine l'existence de la partie médiane des courbes d'équilibre observée dans le cas de $NiCl_2$.

Cette hypothèse permet également d'expliquer les résultats obtenus par fixation d'ammoniac sur le composé de formule globale $MnCl_2$, 5,74 NH_3.

Rappelons que l'on obtenait des isobares dont les paliers correspondaient exactement à la composition $MnCl_2$, 6 NH_3. Or, le composé $MnCl_2$, 5,74 NH_3 est un mélange de 5 moles de $MnCl_2$, 6 NH_3, de 1 mole $MnClNH_2$, 2 NH_3 et 1 mole de NH_4Cl. Par nouvelle fixation d'ammoniac, la diammine de l'amidochlorure se transformera en tétrammine selon la réaction :

$$MnClNH_2, 2\ NH_3 + 2\ NH_3 \rightarrow MnClNH_2, 4\ NH_3$$

La composition globale devient alors équivalente à celle de l'hexammine pure.

D'après les résultats de l'étude thermogravimétrique, la transformation de la diammine en hexammine se ferait pour des pressions supérieures à 23 torr. Nous avions attribué cette pression limite à la tension de vapeur d'un mélange d'hexammine et de diammine de chlorure de manganèse; elle correspond, d'après cette hypothèse, à la tension de vapeur d'un mélange de tétrammine et de diammine de l'amidochlorure de manganèse.

Conclusion.

Il est indiscutable que les phases solides étudiées renferment toutes une certaine proportion d'amidochlorure, ceci étant en particulier confirmé par des études spectrophotométriques infra-rouges dont les résultats sont très probants.

Le problème le plus difficile à résoudre n'était pas de mettre en évidence les amidochlorures mais d'en chercher l'origine.

Trois types de réactions pouvaient expliquer sa formation :

1° Une réaction de décomposition des ammines déjà formées — que nous avons appelée : « réaction de conversion interne » — et qui était la seule que l'on pouvait envisager sous faible pression d'ammoniac.

2° Une réaction entre les chlorures anhydres ou les ammines et l'ammoniac en phase gazeuse sous une pression de 1 atmosphère.

3° Une réaction d'ammoniolyse en présence d'ammoniac liquide.

La première hypothèse doit être éliminée. Les expériences effectuées sur $NiCl_2$, 6 NH_3 préparé en solution ammoniacale sont concluantes à cet égard.

La deuxième réaction a certainement lieu lorsque l'on fixe l'ammoniac gazeux sur les chlorures anhydres. Son importance semble toutefois être limitée; la limite obtenue dépend des modalités de la réaction.

La troisième hypothèse a été vérifiée de façon indiscutable et permet d'interpréter de façon très cohérente tous les phénomènes observés au cours de la dissociation des ammines. Toutefois, il faut admettre que les mélanges initiaux renferment non seulement des amidochlorures, mais aussi des ammines d'amidochlorure. Celles-ci ont été effectivement mises en évidence par étude tensiométrique dans quelques cas particuliers.

La non-stœchiométricité des phases limites intermédiaires et les pertes de poids observées lors des dissociations au chapitre premier sont donc bien dues à cette réaction secondaire d'ammoniolyse. Durant la dissociation, la teneur en amidochlorure reste la même lorsque la température s'élève.

III. TENTATIVES DE SÉPARATION DES AMIDOCHLORURES ET MÉTHODES PHYSIQUES DE CARACTÉRISATION DE LEUR PRÉSENCE

Les études effectuées dans le chapitre précédent nous ont permis de mettre en évidence de façon indiscutable l'existence d'amidochlorures des métaux étudiés.

Il était naturel de chercher à les isoler à l'état pur.

De toute façon, la formation d'amidochlorure à partir du sel dihalogéné implique la substitution d'un atome de chlore par un groupement $-NH_2$.

Plusieurs voies d'accès pouvaient être envisagées pour réaliser cette substitution :

— soit que l'on tente de faire réagir sur le chlorure ou sur un dérivé du chlorure un « porteur potentiel » de groupes NH_2^-,

— soit que l'on cherche à modifier les conditions d'ammoniolyse de façon à rendre totale la formation d'amidochlorure.

Nous présenterons d'abord les diverses tentatives de préparation que nous avons effectuées et nous étudierons ensuite, de façon détaillée, les méthodes physiques qui nous ont permis de caractériser la présence de ces amidochlorures.

A. ESSAIS DE PRÉPARATIONS DES AMIDOCHLORURES

Les essais que nous avons tentés pour substituer directement un Cl^- lié au métal par un groupe NH_2 sont groupés sous le titre général : méthodes directes de préparation.

Nous présenterons ensuite les essais que nous avons fait pour essayer d'améliorer le taux d'ammoniolyse.

1. Méthodes directes de préparation.

Nous avons pensé que la substitution pouvait se produire dans deux cas :

— Action de l'ammoniac sur les organométalliques mixtes selon la réaction :

$$R\,MCl + NH_3 \rightarrow MClNH_2 + R\,H$$

quoique dans ce cas il s'agisse non de la substitution d'un Cl par un groupe NH_2, mais de la substitution d'un radical alcoyle par un NH_2.

— Action des amidures de métaux alcalins A sur les dihalogénures en milieu ammoniac liquide selon la réaction :

$$MCl_2 + A\,NH_2 \rightarrow MClNH_2 + A\,Cl$$

a) Action de l'ammoniac sur les chlorures d'organométalliques

Nos essais se sont limités à l'action de l'ammoniac sur le bromure de phényl zinc [45] et le bromure de butyl zinc [44]. Nous avons opéré sur de petites quantités à cause des risques que présente la manipulation de quantités importantes d'organo-zinciques mixtes.

Voici la description des quelques expériences qui ont été faites et du mode opératoire utilisé :

— Dans 30 cm^3 d'éther contenant 3 g de C_6H_5Br et 0,46 g de magnésium, on ajoute peu à peu 2,6 g de $ZnCl_2$ dans 8 cm^3 d'éther après que le magnésium eut disparu.

Il se forme alors un dépôt volumineux insoluble de C_6H_5ZnBr. Dans la solution éthérée, on envoie à $-20°$ C un courant d'ammoniac pendant 40 mn. On ne note pas alors de changement d'aspect. Le produit final ne renferme pas d'azote.

— De même, la solution obtenue par addition dans 10 cm^3 d'éther,

de 0,5 g de magnésium à 2,8 g de $CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2Br$, est additionnée d'une solution d'éthérate de zinc (2,8 g de $ZnCl_2$ dans 4 g d'éther). On observe la formation d'un dépôt gris peu dense qui ne réagit pas avec l'ammoniac.

Ces premiers résultats étant peu encourageants, nous n'avons pas cherché à multiplier les expériences en faisant varier les conditions opératoires. Des expériences complémentaires sont actuellement en cours.

b) Action des amidures dans l'ammoniac liquide

La formation d'un amidochlorure au sein de l'ammoniac liquide peut être comparée, dans cette optique, à la formation d'un chlorure basique en milieu aqueux.

Nous avons donc essayé de faire réagir directement divers amidures sur les chlorures anhydres.

Action de $NaNH_2$

Un mélange intime de 0,4863 g de $NiCl_2$ et de 1,7661 g de $NaNH_2$ que l'on recouvre de 60 cm^3 d'ammoniac liquide donne lieu à la formation d'une poudre blanc-violet apparemment insoluble. On soumet ce composé à huit extractions par l'ammoniac liquide.

Le résidu non extrait pèse 1,9827 g. Son spectre de rayons X montre que nous avons alors un mélange de $NaNH_2$ et de $NiCl_2$, 6 NH_3. La fraction extraite pèse 0,5860 g et sa dissociation en montée linéaire de température fait apparaître un sublimé de NH_4Cl à partir de 160° C. La dissociation totale conduit à un composé ayant subi une faible perte de poids par rapport au chlorure de nickel anhydre.

Son spectre de rayons X est tout à fait analogue à celui de $NiCl_2$, 6 NH_3. L'étude thermogravimétrique nous permet de déduire que cette fraction extraite est surtout composée de l'hexammine du chlorure de nickel renfermant une faible proportion d'amidochlorure et de chlorure d'ammonium. Ceci nous montre que la réaction :

$$NaNH_2 + NiCl_2 \rightarrow NiClNH_2 + NaCl$$

n'a pas lieu ou est très peu importante. Il est vrai que les solubilités de $NaNH_2$ et NaCl dans l'ammoniac liquide sont très faibles, respectivement en poids, 0,1 % et 3 % à 25° C [41].

On peut donc affirmer que la présence d'amidure de sodium ne conduit pas à un accroissement du taux de formation d'amidochlorure par rapport à celui observé par action de l'ammoniac liquide sur $NiCl_2$.

Action de KNH_2

Quand on recouvre un mélange de 0,852 g de $NiCl_2$, 6 NH_3 et de 0,200 g de potassium avec 35 cm^3 d'ammoniac liquide, il se produit vers -40^o C une réaction exothermique et on observe la formation d'un composé brun. On extrait par l'ammoniac liquide un produit rouge vif mélangé à un produit blanc. Après une nuit, ce produit rouge vire au jaune.

Tous ces faits sont en accord avec les observations de Watt et Davies [42] et Burgess et Eastes [43].

Dans un premier temps, on peut admettre que le potassium réagit avec l'ammoniac pour donner l'amidure KNH_2. Celui-ci réagit avec l'hexammine de nickel pour donner l'ammine d'amidure de nickel rouge selon la réaction :

$$NiX_2, 6\ NH_3 + KNH_2 \rightarrow Ni(NH_2)_2, NH_3 + 4\ NH_3 + 2\ KX$$

Le produit blanc extractible à l'ammoniac liquide est bien du chlorure de potassium, ce fait a été contrôlé par l'examen du spectre de diffraction aux rayons X.

La séparation par extraction de $Ni(NH_2)_2$, NH_3 se fait aisément, mais le chlorure de potassium formé est également entraîné.

Nous avons contrôlé par dosage la formule de ce composé rouge assez stable.

Nous en avons profité pour étudier la décomposition thermique de cette monoammine d'amidure de nickel [43].

Par dissociation sous vide de $Ni(NH_2)_2$, NH_3 à 400^o C on obtient un résidu noir de Ni_3N.

Le spectre de diffraction X de la fraction non extraite montre qu'il s'agit d'un mélange de KNH_2 et de $NiCl_2$, 6 NH_3.

Ces essais de préparation à l'aide de KNH_2 montrent que la réaction donne lieu à la formation de l'amidure et non à celle de l'amidochlorure

Action de $Ni(NH_2)_2$

Après avoir isolé, comme nous venons de le voir, l'amidure de nickel, nous avons cherché à le faire agir, toujours dans l'ammoniac liquide, sur une quantité équimoléculaire de $NiCl_2$ dans l'espoir d'obtenir la réaction :

$$NiCl_2 + Ni(NH_2)_2 \rightarrow 2\ NiClNH_2$$

Les études spectrales aux rayons X, aux infra-rouges et les études thermogravimétriques nous ont montré que le chlorure de nickel donnait

lieu surtout à la formation de $NiCl_2$, 6 NH_3. La teneur en produits d'ammoniolyse est de 10 % comme dans le cas de l'action de l'ammoniac liquide sur $NiCl_2$ seul. L'amidure de nickel ne réagit donc pas dans ces conditions sur le chlorure de nickel.

2. Essais de préparation par modification des conditions de l'ammoniolyse.

a) Action de l'ammoniac liquide sous pression

Les méthodes directes de préparations d'amidochlorures s'avérant inefficaces, nous avons cherché à essayer d'augmenter le rendement de formation d'amidochlorure, lors des préparations d'ammines par action de l'ammoniac liquide, en changeant de façon notable les conditions extérieures imposées.

Il paraissait logique de penser que la réaction d'ammoniolyse se ferait mieux à hautes pressions.

Nous avons donc étudié systématiquement l'action de l'ammoniac liquide sur le chlorure de nickel à température élevée dans une bombe munie d'un système manométrique et d'une vanne haute pression.

Plusieurs essais, à 5, 10, 20 et 40 atmosphères conduisent toujours à la formation de composés violets de formules globales voisines de $NiCl_2$, 6 NH_3 (tableau VIII).

Tableau VIII

Pression d'amoniac	Formule globale
5 atm.	$NiCl_2$, 5,77 NH_3
10 atm.	$NiCl_2$, 5,73 NH_3
20 atm.	$NiCl_2$, 5,85 HN_3
40 atm.	$NiCl_2$, 5,91 NH_3

D'après ces essais, il semblerait que le taux d'ammoniolyse soit plus faible à haute pression contrairement à ce que nous attendions. Ce fait est confirmé par l'étude spectrophotométrique infra-rouge. En effet, par exemple, le spectre du composé préparé sous 40 atmosphères ne présente qu'une très faible absorption à 1 405 cm^{-1} (absorption due à NH_4^+) et les pics d'absorption des groupements — NH_2 sont très difficilement décelables.

b) Extraction a l'ammoniac liquide

Nous avons vu que la préparation des ammines par action de l'ammoniac liquide conduisait à la formation d'amidochlorure.

Nous avons alors pensé que les solubilités relatives des deux corps dans l'ammoniac liquide pouvaient être nettement différentes. Le lavage renouvelé du mélange pourrait alors peut-être permettre leur séparation.

L'extracteur utilisé est tout à fait analogue à celui de Portier [34] pour son étude sur les oxyamidures de fer et d'aluminium (chapitre IV).

Les essais les plus détaillés ont été réalisés sur les dérivés du chlorure de nickel. Ainsi, une prise d'essais de 550 mg du composé de formule globale $NiCl_2$, 5,71 NH_3 soumis à 15 extractions avec 30 cm^3 d'ammoniac liquide nous conduit à deux fractions :

— une fraction extraite de formule globale de $NiCl_2$, 5,13 NH_3,

— un résidu de l'extraction de formule $NiCl_2$, 6 NH_3.

L'étude à la thermobalance de la dissociation de ces fractions nous a donné les courbes 3 et 4 de la figure 11.

— Courbe 3 : dissociation, sous 1 torr en montée linéaire de température (60° C par heure), de la partie non extraite.

— Courbe 4 : dissociation, dans les mêmes conditions de la fraction extraite.

La courbe 4 révèle une perte de poids importante. Dès 160° C, on note

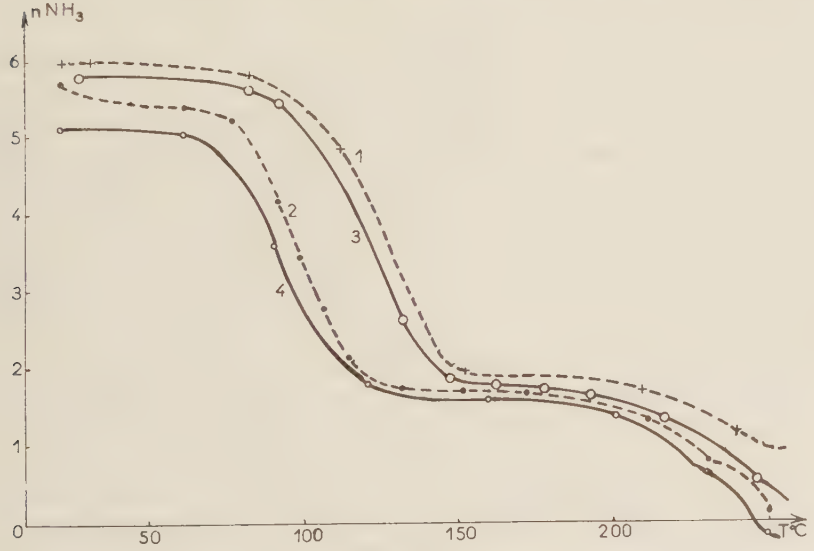


Fig. 11.

la formation de chlorure d'ammonium et la quantité maximum, soit 1 mole pour 6 moles de chlorure de nickel est recueillie dès 250° C.

La composition de la fraction extraite est donc :

$$5\ NiCl_2,\ 6\ NH_3 + 1\ NiClNH_2 + 1\ NH_4Cl$$

en accord avec la formule globale $NiCl_2$, 5,13 NH_3. Cette fraction a donc été enrichie en amidochlorure.

Les courbes 1 et 2, en pointillés, représentent la dissociation de l'hexammine préparée en solution ammoniacale (courbe 1) et celle du mélange $NiCl_2$, 5,71 NH_3 préparé par action de l'ammoniac liquide (courbe 2).

Les courbes 3 et 1 sont voisines tandis que la courbe 4 est située encore plus bas que la courbe 2. Enfin, la dissociation totale de la fraction non extraite ne donne lieu à aucune perte de poids. Il n'y a pas sublimation de chlorure d'ammonium et on ne trouve plus d'azote dans le produit totalement dissocié.

Toutes ces observations prouvent que ce qui reste après extraction est de l'hexammine pure $NiCl_2$, 6 NH_3.

D'autres essais ont été effectués sur les dérivés du chlorure de cadmium. Un mélange de composition globale $CdCl_2$, 1,86 NH_3 donne :

— une fraction extraite enrichie en amidochlorure,

— un résidu qui est de l'hexammine pure.

Il apparaît donc que par extraction à l'ammoniac liquide, on sépare effectivement les produits résultant de l'ammoniolyse des produits de coordination. Cependant, les ammines sont légèrement solubles dans l'ammoniac liquide et nous n'avons pas pu obtenir de fraction extraite contenant plus de une mole sur six d'amidochlorure.

Cette méthode permet donc seulement un enrichissement du mélange en produits d'ammoniolyse aux dépens du résidu qui est l'ammine pure. Cette proportion maximum de 1/6 se retrouve dans les observations de l'étude thermogravimétrique du premier chapitre. Y aurait-il effectivement un équilibre, ou serait-ce le fait qu'au moment de l'élimination de l'excès liquide (— 33° C), la proportion de composés d'addition et de composés dus à l'ammoniolyse soit fonction de la température et qu'à — 33° C, cette proportion soit justement de 1/6 ?

En effet, la fraction extraite renferme aussi le chlorure d'ammonium en même temps que l'amidochlorure et les réactions :

$$MClNH_2 + NH_4Cl \rightarrow MCl_2,\ 2\ NH_3$$
$$MCl_2,\ 2\ NH_3 + 4\ NH_3 \rightarrow MCl_2,\ 6\ NH_3$$

peuvent très bien avoir lieu.

La réaction d'ammoniolyse à — 33° C serait alors un équilibre :

$$MCl_2 + 2\ NH_3 \rightleftharpoons MClNH_2 + NH\ Cl$$

Dans le cas de l'amidochlorure de mercure, Arora [38] note un phénomène analogue; il établit que $HgClNH_2$ n'est pas ou très peu soluble dans l'ammoniac liquide, mais qu'il peut se dissoudre en présence de chlorure d'ammonium. Par comparaison des spectres de rayons X des diverses fractions, il pense que, dans l'ammoniac liquide, la réaction initiale serait :

$$HgCl_2 + 2\ NH_3 \rightarrow HgNH_2Cl + NH_4Cl$$

et que le chlorure d'ammonium obligerait une partie de l'amidochlorure à se dissoudre suivant la réaction :

$$HgNH_2Cl + NH_4Cl \rightarrow HgCl_2, 2\ NH_3$$

Nous venons de voir que ces différentes méthodes ne nous ont pas permis de préparer et d'isoler les amidochlorures purs.

En aucun cas, nous n'avons réussi, jusqu'alors à obtenir un mélange renfermant plus de 16 % de ces composés. La voie de préparation la meilleure paraît être dans l'exploitation des essais à températures élevées. Il est alors nécessaire de chercher à éviter la formation de nitrures, ce que nous nous efforçons de réaliser actuellement.

B. MÉTHODES PHYSIQUES DE CARACTÉRISATION

Comme nous l'avons déjà dit, la détermination de la composition des différents mélanges obtenus n'est pas possible par les seules techniques classiques d'analyses chimiques. En particulier, l'azote peut se trouver dans ces mélanges à l'état de nitrure, de groupement — NH_2, d'ammoniac coordiné ou d'ion ammonium.

Des études radiocristallographiques et spectrophotométriques infrarouges précises ont été effectuées sur les corps purs puis sur les résidus provenant ou des traitements thermiques ou des divers essais d'obtention directe d'amidochlorures.

La présence ou l'absence totale de raies ou de pics d'absorption de l'un ou l'autre des constituants des mélanges, nous a permis, dans une certaine mesure, de lever l'ambiguïté sur les diverses origines de l'azote dosé.

Après avoir présenté et commenté, dans chaque cas, les spectres des composés purs, nous développerons quelques exemples de détermination de la composition des mélanges.

I. Étude radiocristallographique.

Tous les composés ont été systématiquement étudiés par diffraction aux rayons X sur un appareil Beaudoin à l'aide d'une chambre de Debye-Scherrer.

Cette étude nous a permis :

— d'une part, de déterminer ou de préciser la structure des ammines des chlorures de manganèse de nickel, de zinc, de cadmium et de mercure, ainsi que celle des amidohalogénures de mercure;

— d'autre part, de remarquer, au moins de façon qualitative, la formation d'autres composés en fonction du mode de préparation envisagé ou du traitement subi par les ammines.

a) Détermination des structures

Elle est connue pour les composés suivants :

— hexammine du chlorure de nickel [46],
— hexammine du chlorure de manganèse [47],
— diammines des chlorures de zinc, cadmium et mercure [48],
— amidochlorure de mercure [49],
— amidobromure de mercure [50], [51].

Nous avons repris ces études; les spectres que nous n'avons pas jugé nécessaire de présenter ici sont en bon accord et peuvent s'indexer selon la structure donnée par ces auteurs.

Notre étude ne conduit pas, en fait, à la détermination complète des structures, mais simplement au système de cristallisation, aux constantes du réseau et au nombre de motifs par maille calculés à partir des valeurs mesurées des densités.

Nous avons étudié dans cette optique les corps suivants :

— diammines des chlorures de manganèse et de nickel et du bromure de mercure,

— monoammines des chlorures de manganèse, de nickel et de cadmium.

Sur le tableau IX, nous avons relevé pour chaque composé :

— le système de cristallisation,
— les constantes du réseau en angströms,
— la densité (d) mesurée à 27° C pour les composés stables et à 0° C pour les ammines instables,
— le nombre calculé de motifs (n) par maille.

TABLEAU IX

Composé	Système	Constantes des réseaux	d	n calculé	Référence
$MnCl_2$, 6 NH_3	Cubique faces centrées	$a = 10,20$	1,432	4,02	[47]
$NiCl_2$, 6 NH_3	Cubique faces centrées	$a = 10,15$	1,535	4,02	[47]
$MnCl_2$, 1,83 NH_3	Orthorhombique	$a = 8,29$ $b = 8,56$ $c = 7,28$	2,10	4,01	
$NiCl_2$, 2 NH_3	Orthorhombique	$a = 8,02$ $b = 7,91$ $c = 9,25$	1,87	4,03	[48]
$ZnCl_2$, 2 NH_3	Orthorhombique	$a = 8,08$ $b = 8,50$ $c = 7,78$	2,09	3,98	[48]
$CdCl_2$, 2 NH_3	Orthorhombique	$a = 8,22$ $b = 8,27$ $c = 7,88$	2,62	4,01	[48]
$HgCl_2$, 2 NH_3	Cubique centré	$a = 8,06$	3,78	3,92	[48]
$HgBr_2$, 2 NH_3	Cubique centré	$a = 8,42$	4,50	4,08	
$MnCl_2$, 0,83 NH_3	Hexagonal	$a = 4,85$ $b = 16,87$	2,50	6,3	
$NiCl_2$, 1 NH_3	Hexagonal	$a = 5,08$ $b = 16,86$	2,41	6,2	
$CdCl_2$, 1 NH_3	Hexagonal	$a = 5,20$ $b = 18,02$	3,17	6,1	
$HgClNH_2$	Orthorhombique	$a = 5,204$ $b = 4,348$ $c = 6,649$	5,72	2,02	[49]
$HgBrNH_2$	Orthorhombique	$a = 5,418$ $b = 4,446$ $c = 6,70$	5,92	1,94	[50] [51]

Les spectres des composés préparés en solution ammoniacale ou par action de l'ammoniac liquide sont très voisins mais comme nous l'avons déjà dit, le nombre de motifs par cellule élémentaire n'est entier qu'à condition d'utiliser dans les calculs la valeur des densités des ammines préparées en solution ammoniacale.

Nous avons donc donné sur le tableau IX les résultats concernant les produits préparés en solution ammoniacale ou obtenus par dissociation de ceux-ci. En conséquence, seuls les résultats concernant les ammines du chlorure de manganèse, pour lesquelles la préparation par voie aqueuse n'est pas possible, sont relatifs aux composés non stœchiométriques préparés par action de l'ammoniac liquide.

Nous remarquons que les hexammines cristallisent dans le système cubique à faces centrées, les diammines dans le système orthorhombique, les monoammines dans le système hexagonal. Les structures des hexammines et diammines peuvent être considérées comme bien établies, celles des monoammines sont moins certaines : en effet, celles-ci sont assez difficiles à préparer et la détermination des structures se fait par recoupements et comparaison des spectres de mélanges d'ammines de composition proche de celle de la monoammine.

L'observation des spectres des amidohalogénures de mercure révèle la présence de nombreuses raies communes avec ceux des diammines correspondantes, fait qui avait déjà été noté par Arora [49].

Cette remarque permet de penser que, si ce phénomène est général, il est normal de ne pas observer à l'étude aux rayons X la présence de petites quantités d'amidochlorures dans les mélanges obtenus lors des essais de préparation des ammines par action de l'ammoniac anhydre.

Tous les spectres que nous donnons relatifs à des composés purs, donc généralement préparés en solution ammoniacale, coïncident toujours avec les spectres des composés préparés par action de l'ammoniac anhydre; mais du fait de notre précédente remarque, cela n'exclut pas la présence de petites quantités d'amidochlorure provenant de la réaction d'ammoniolyse.

b) Détermination qualitative de la composition des mélanges

Par comparaison de divers spectres correspondant à divers mélanges obtenus par action de l'ammoniac sur les chlorures, il nous a été possible, dans une certaine mesure, de lever l'ambiguïté sur les provenances variées de l'azote dosé.

Par exemple, par comparaison des spectres correspondant aux résidus

de l'action de l'ammoniac à 380° C sur $NiCl_2$ et de la dissociation de $NiCl_2$, 6 NH_3 à 400° C et des spectres des diverses ammines de $NiCl_2$ et du nitrure Ni_3N, il nous a été possible de déterminer les raies supplémentaires caractéristiques de $NiClNH_2$ et d'attribuer à cet amidochlorure un spectre de rayon X. Celui-ci est relevé sur le tableau X.

TABLEAU X

d Å	I	$k\ l\ h$
6,688	2	1 0 0
5,760	10	0 1 0
3,948	1	0 0 2
3,335	1	2 0 0
2,858	1	0 2 0
2,651	1	2 1 0
2,575	4	2 0 1
2,370	1	0 2 1

Ces diverses raies peuvent être indexées dans le système orthorhombique.

L'amidochlorure de nickel cristalliserait dans le même système que l'amidochlorure de mercure; les constantes du réseau seraient :

$$a = 6{,}688\ \text{Å} \qquad b = 5{,}760\ \text{Å} \qquad c = 7{,}896\ \text{Å}$$

Nous n'avons pas voulu relever ici la totalité des spectres et les comparer en détail, ce qui serait long et fastidieux, mais nous tenions à souligner l'importance de l'étude radiocristallographique dans l'analyse des divers mélanges obtenus.

II. Étude spectrophotométrique infra-rouge.

Toutes les ammines et tous les résidus des dissociations et des traitements thermiques ont été systématiquement étudiés à l'aide d'un spectrophotomètre Beckman I. R. 9. Pour permettre une comparaison, les spectres d'absorption ont tous été réalisés dans les mêmes conditions.

L'observation de ces spectres met en évidence plusieurs points :

— les composés préparés par action de l'ammoniac liquide ont des spectres plus complexes que les spectres des composés aqueux,

— en particulier, tous les composés correspondant à des préparations de l'ammoniac liquide (composés « anhydres ») ont un pic d'absorption très marqué à — 1 410 cm^{-1},

TABLEAU XI

Composés	$\delta_r NH$	$\rho\ NH_2$	$\delta\ NH_2$	$\delta_s NH$	$\gamma\ NH_2$	$\partial\ NH_4^+$	$\delta_s NH_2$	$\delta_{as} NH$	$\partial\ NH_4^+$	$\partial\ NN_2$	$\partial_s NH$	$\partial_{as} HH$
$NiCl_2$, 6 NH_3	680			1 175				1 610				3 340
$CdCl_2$, 2 HN_3	566			1 275				1 592			3 240	3 340
$HgCl_2$, 2 NH_3	564			1 220				1 590			3 120	
$HgBr_2$, 2 NH_3	600			1 255				1 610				
$HgClNH_2$		668	1 022		1 280		1 540			3 190		
$HgBrHN_2$		645	1 010		1 270		1 542			3 170		
$MnCl_1$, 5,74 NH_3	595	675		1 230		1 415		1 610	2 880	3 180	3 240	3 340
$NiCl_2$, 5,71 NH_3		678		1 200		1 410		1 600		3 180		3 330
$ZnCl_2$, 3,84 NH_3		675		1 240		1 410		1 598		3 180		3 340
$CdCl_2$, 1,86 NH_3	580		1 020	1 205	1 280	1 410	1 540	1 595		3 175	3 250	3 340
$Nicl_2$, 1,77 NH_3	591	681		1 247		1 410		1 607	2 815		3 262	3 340
$MnCl_2$, 1,83 NH_3	590			1 220		1 410		1 610	2 880	3 180	3 250	3 350
$CdCl_2$, 0,83 NH_3	597		1 005	1 220		1 405		1 596			3 264	3 345
$NiCl_2$, 0,83 NH_3	560	665	1 007	1 256	1 285	1 410		1 620		3 160	3 260	3 340
MnC_2, 0,83 NH_3	588			1 220	1 260	1 405			2 820	3 170	3 250	3 350

— les pics d'absorption supplémentaire observés sur les spectres des phases limites sont peu marqués, mais très distincts et se retrouvent dans chaque spectre pour des longueurs d'onde sensiblement identiques.

Ces observations générales apparaissent très nettement, d'une part sur le tableau XI, où nous avons relevé les positions en longueur d'onde (CM $^{-1}$) correspondant au maximum d'absorption, et d'autre part, sur les figures 8 et 12 où nous mettons en comparaison directe les composés aqueux et anhydres avec le spectre de l'amidochlorure de mercure pur.

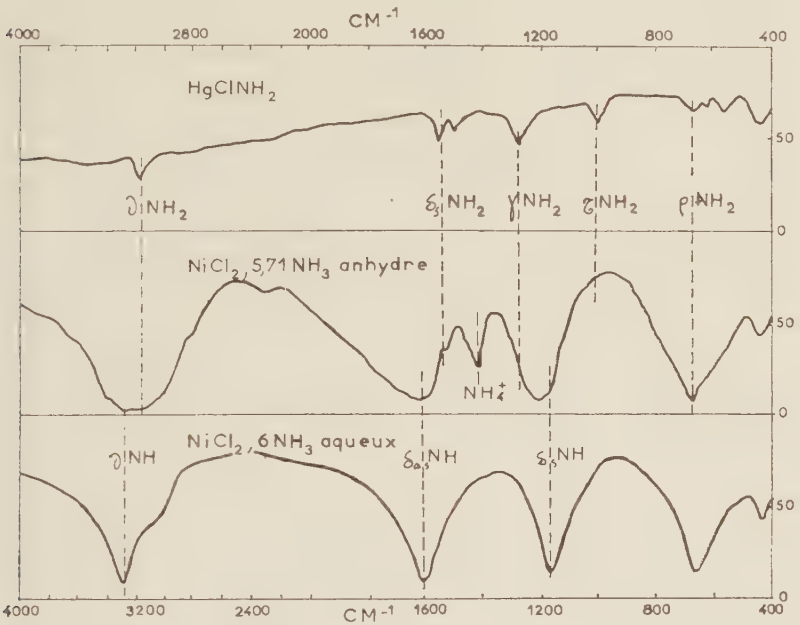


Fig. 12.

Comme nous l'avons déjà indiqué, les fortes absorptions correspondent aux vibrations des groupements — NH des molécules NH_3.

Le pic à 1 410 cm^{-1}, généralement très intense, est caractéristique d'une vibration du groupement NH_4^+ (vibration ϑ_4 triplement dégénérée). Les petits pics d'absorption supplémentaires, peu intenses, mais bien individualisés, que l'on observe sur les spectres des composés anhydres, sont spécifiques des vibrations du groupement — NH_2. Nous les retrouvons d'ailleurs dans les spectres des amidohalogénures de mercure.

Ces observations montrent de façon très nette la présence, dans les composés préparés par action de l'ammoniac liquide, d'amidochlorure

et confirment, dans ce cas, qu'il se produit une réaction secondaire d'ammoniolyse.

Tous les spectres obtenus sont en accord avec cette hypothèse. Les pics d'absorption dus à l'amidochlorure ne sont pas toujours tous observés (tableau XI), mais celui dû à NH_4^+ l'est toujours. On note même dans certains cas (dérivés de $MnCl_2$ par exemple) un pic à 2 820 cm^{-1} qui est vraisemblablement un harmonique du précédent.

Cette étude spectrophotométrique infra-rouge nous a également permis d'observer la formation d'amidochlorure par traitement à des températures assez élevées.

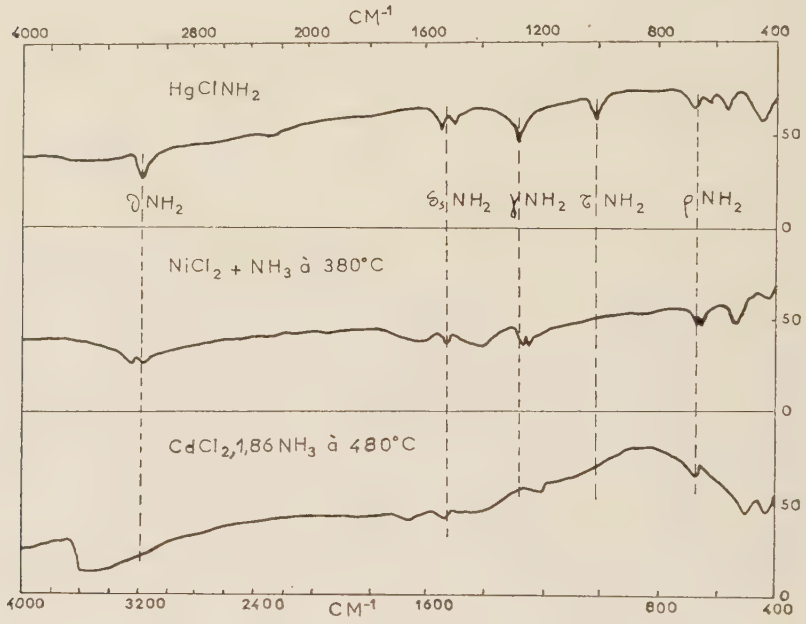


Fig. 13.

Nous avons représenté ici, par exemple (fig. 13) les spectres des résidus de deux traitements thermiques :

— action de l'ammoniac à 380° C sur $NiCl_2$,

— dissociation, par chauffage à 480° C de $CdCl_2$, 1,86 NH_3.

Dans ces conditions de températures et de pressions, aucune ammine n'est stable et nous n'observons pas d'absorption due aux groupes — NH. Les spectres des chlorures anhydres et des nitrures purs ne présentent pas de pics d'absorption. Ceux que nous observons donc sur les résidus des

traitements thermiques ne peuvent donc provenir que de la formation, dans ces conditions, d'amidochlorure.

La comparaison de ces spectres avec celui de l'amidochlorure de Hg pur fait d'ailleurs ressortir que les pics observés doivent bien être dus à cette formation.

Nous avons déterminé les spectres des ammines stables des chlorures de manganèse, nickel, zinc et cadmium. La plupart de ces spectres n'avaient pas encore été étudiés. Ils sont en bon accord avec les observations d'autres auteurs. Duval [55] situe les zones d'absorption provenant des vibrations de déformation des molécules d'ammoniac [57]. Des études précises ont été faites sur les hexammines [56] à [63]. Gaglioti montre même que la position des valeurs des vibrations ∂_3 varie selon une série qui est en bon accord avec l'ordre de stabilité des hexammines.

Nous nous sommes aussi intéressés aux travaux effectués sur les composés renfermant le groupement $-NH_2$, afin de caractériser les pics spécifiques de ce groupement, qui peuvent apparaître sur nos spectres. Les bandes d'absorptions des amidohalogénures de mercure et l'attribution des modes de vibrations dus au groupement $-NH_2$ sont donnés [64], [65]. Les modes de vibrations de ce groupement sont également connus dans le cas des amidures [66], [67], [68].

Nous avons confronté nos spectres avec ceux que nous donnaient ces différents auteurs, la correspondance est très bonne et nous permet d'attribuer les modes de vibration des groupements $-NH$ et NH_2 qui figurent dans le tableau XI.

Les spectres des monoammines et des diammines sont nouveaux ainsi que celui de l'hexammine de $MnCl_2$.

Si l'on considère, en détail, les bandes caractéristiques des groupements $-NH$, donc propres aux molécules d'ammoniac coordinées, on note plusieurs faits :

— quand le nombre de molécules d'ammoniac coordiné varie, les spectres restent voisins. Il y a très peu de différences entre les spectres de l'hexammine, de la diammine et de la monoammine de $MnCl_2$;

— quand le nombre de molécules d'ammoniac coordiné diminue, l'absorption infra-rouge est légèrement déplacée vers les basses fréquences, ce qui est reconnu comme étant général dans la chimie des complexes;

— les spectres des monoammines diffèrent de ceux des diammines et hexammines seulement par le dédoublement de certains pics. Ceci apparaît très bien, par exemple, pour l'absorption $\delta_s NH$ à 1 220 cm^{-1} des dérivés des chlorures de cadmium et de nickel.

Nous n'avons pas fait une étude plus approfondie des spectres obtenus; l'étude infra-rouge ayant été faite surtout pour confirmer la différence de composition des produits obtenus selon leur mode de préparation ou les divers traitements thermiques effectués.

Elle met en évidence très nettement que les composés préparés par action de l'ammoniac liquide renferment des produits possédant le groupement $-NH_2$ et l'ion NH_4^- et confirme ainsi notre hypothèse sur la formation d'amidochlorures.

Elle montre aussi que l'ammoniolyse en phase liquide n'est pas exclusive : en phase gazeuse, celle-ci n'est pas négligeable, bien que plus faible et moins rapide.

IV. TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

A. Méthodes d'analyses chimiques. Précision des résultats obtenus.

Dans tous les cas, nous avions trois constituants à doser : métal, chlorure et azote.

Les méthodes d'analyses sont celles décrites dans l'ouvrage de Charlot [69].

Dosage du métal

Le zinc et le cadmium ont été précipités en milieu acide faible sous forme de sulfures : nous introduisons une quantité connue d'iode, puis nous dosons l'excès au thiosulfate de sodium.

Le manganèse a été dosé par la méthode au persulfate-arsénite.

Le nickel a été dosé par gravimétrie à l'aide de la diméthylglyoxime.

Dosage des chlorures

Nous avons utilisé la méthode de Volhard : après addition d'un excès de nitrate d'argent, celui-ci est dosé à l'aide de thiocyanate de potassium en présence d'alun de fer.

Dosage de l'azote

Nous avons, suivant le cas, utilisé la méthode de Kjeldahl, la méthode acidimétrique ou la méthode colorimétrique à l'aide du réactif de Nessler.

Cette dernière a été utilisée pour l'analyse des résidus provenant de la dissociation totale et qui renfermaient très peu d'azote; l'hydrolyse des composés conduit, en effet, à la formation de NH_4^+ quand l'azote est engagé dans les combinaisons des types nitrure, amidochlorure ou ammine.

La méthode de Kjeldahl a été généralement utilisée pour le dosage des ammines.

Dans quelques essais, l'ammoniaque libéré par hydrolyse a été dosé par une quantité connue d'acide sulfurique dont l'excès a été neutralisé à l'aide de soude caustique. Ce dosage nous a permis de contrôler certains résultats obtenus, en particulier dans le cas de mélanges renfermant une certaine proportion de chlorure d'ammonium; celui-ci est dosé avec les autres formes azotées par la méthode de Kjeldahl, alors qu'il n'intervient pas dans les dosages acidimétriques.

La précision du dosage des chlorures et des ions ammonium est, *a priori*, assez satisfaisante, l'erreur faite restant de l'ordre de 0,5 %. Elle n'est cependant pas suffisante pour pouvoir déterminer avec exactitude la composition d'un mélange provenant d'un traitement thermique et susceptible de renfermer à la fois le chlorure, le nitrure et l'amidochlorure.

C'est ainsi que, si l'on envisage le résidu du traitement de $NiCl_2$ par NH_3 à 380° C, les teneurs respectives en nitrure, amidochlorure et chlorure ne sont obtenues qu'avec les approximations suivantes :

Ni_3N	18 % ± 5 %
$NiClNH_2$	75 % ± 25 %
$NiCl_2$	6,5 % ± 3 %

Si le mélange ne renferme pas de nitrure, la précision est, bien entendu, meilleure. C'est ainsi que dans le cas du résidu de la dissociation totale de $NiCl_2$, 5,71 NH_3 la composition du mélange est :

$NiCl_2$	90 % ± 1 %
$NiClNH_2$	10 % ± 1 %

B. Préparation des ammines et mesure de leurs tensions de vapeur.

1. Action de l'ammoniac liquide

Les techniques utilisées avaient été mises au point lors de notre première étude sur les ammines du chlorure de manganèse II (*Revue de Chimie minérale*, t. 2, 1965, p. 718).

2. Préparation en solution ammoniacale

Elles consistent très simplement à laisser cristalliser des solutions aqueuses d'ammoniaque et de chlorure de concentrations données : c'est ainsi que l'on obtient facilement de gros octaèdres violets en ajoutant jusqu'à coloration franchement violette, de l'ammoniaque concentrée à une solution aqueuse à 20 % de chlorure de nickel [70]. Ces cristaux, après séchage, répondent exactement à la formule $NiCl_2$, 6 NH_3. De même, le refroidissement d'une solution à 5 % de chlorure de cadmium, dans de l'ammoniaque à 20 %, donne des aiguilles fines et blanches, de formule $CdCl_2$, 2 NH_3.

Les diammines des chlorures et bromure de mercure ont été obtenues en beaux cristaux à reflets brillants selon la méthode de François [36] : on laisse refroidir très lentement une solution contenant 20 g/l d'ammoniaque ($d = 0,9$), 60 g/l de NH_4Cl et 1,25 g/l de $HgCl_2$.

L'amidochlorure de mercure blanc, cristallise très vite en versant 6,2 cm^3 d'ammoniaque concentrée ($d = 0,900$) dans 10 g d'$HgCl_2$ préalablement dissous dans 200 cm^3 d'eau [50].

Les amidobromures de mercure sont plus difficiles à faire cristalliser. Les meilleurs résultats ont été obtenus par la méthode de Ruddorf [51]. La forme cubique est jaune clair. Elle est obtenue en laissant cristalliser une solution d'ammoniaque 0,08 N contenant 7 g/l de $HgBr_2$ et 3,5 g/l de méthanol.

La forme orthorhombique est presque blanche. Elle est obtenue pour des concentrations plus fortes en ammoniaque (0,11 N).

Les ammines dérivées du chlorure de manganèse n'ont pas pu être obtenues en solution ammoniacale. Malgré de nombreuses précautions (atmosphère inerte, courant d'hydrogène, etc.), nous n'avons pas pu éviter la formation d'hydroxyde, puis de dioxyde. Des essais de préparation en milieu tampon ($8 < pH > 8,85$) afin d'éviter la formation d'hydroxyde $Mn(OH)_2$ ont été négatifs.

En solution ammoniacale, les composés obtenus avec le chlorure de zinc renferment toujours un certain nombre de molécules d'eau en plus des molécules d'ammonac coordinées.

C. Mesures thermogravimétriques.

Les techniques utilisées sont également décrites dans notre précédent travail (*Revue de Chimie minérale*, t. 2, 1965, p. 721).

D. Extraction et réaction avec l'ammoniac liquide.

Les diverses extractions à l'ammoniac liquide ont été effectuées à l'aide du dispositif expérimental (fig. 14) mis au point par Portier [71]. Le mélange à séparer est placé sur un verre fritté dans le tube A. L'ammoniac, préalablement desséché sur sodium est condensé dans le tube A contenant de l'alcool à — 80° C refroidi par l'azote liquide. On ferme alors le robinet R_1 et le tube B est réfrigéré à son tour alors que A se réchauffe graduellement.

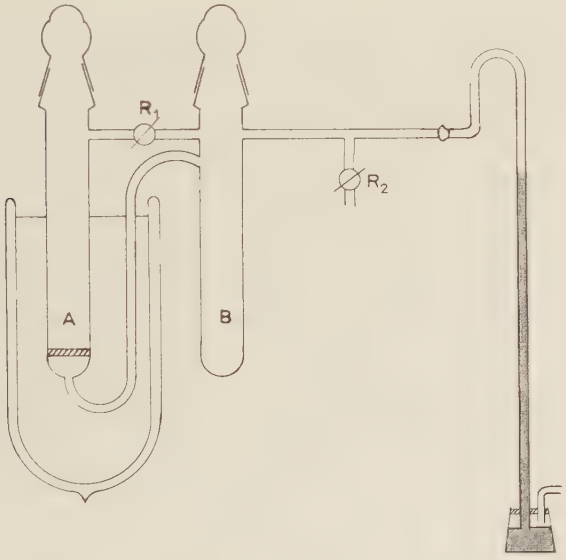


Fig. 14.

La dépression ainsi créée provoque le siphonage de l'ammoniac liquide qui passe ainsi de A en B en entraînant les produits solubles. Le robinet R_1 est alors ouvert et l'ammoniac est à nouveau condensé en A, abandonnant en B les produits dissous. Comme nous l'avons dit dans le chapitre II, les séparations ont été faites après 15 à 20 lavages successifs avec plus de 50 cm^3 d'ammoniac liquide.

Les réactions sous pression avec l'ammoniac liquide ont été réalisées à l'aide d'un autoclave Prolabo à fermeture rapide, agité par balancement et muni d'un ensemble de raccordement avec vanne et soupape. La pression était imposée par la température du four électrique enveloppant l'auto-

clave [72]-[73]. Les temps de réaction étaient supérieurs à 4 h. En fin de réaction, l'excès d'ammoniac liquide était éliminé après refroidissement pour éviter la dissociation partielle des ammines traitées.

E. Méthodes physiques d'analyse.

1. Étude spectrophotométrique infra-rouge

Le Beckman I. R. 9 est un appareil de hautes performances à double faisceau; sa résolution est de l'ordre de 1 cm^{-1} tout au long de l'intervalle spectral (400-4 000 cm^{-1}).

Les composés que nous avions à étudier se présentent sous forme de poudres, donc opaques et fortement absorbants. Nous avons utilisé la technique des solides en pastilles au bromure de potassium.

Les concentrations de substances à analyser dans le KBr ont été, pour les conditions opératoires adoptées, toujours de l'ordre de 1 %.

Nous avons généralement utilisé, pour l'enregistrement de nos spectres, le système de suppression automatique de vitesse qui permet un défilement rapide (200 cm^{-1} par minute) dans les régions exemptes d'absorption et un ralentissement d'autant plus grand qu'il apparaît une bande d'absorption plus intense.

Les mélanges d'ammines et de KBr sec ont été effectués sous boîte à gants, les pastilles et l'enregistrement du spectre étaient faits ensuite aussi rapidement que possible. Nous n'avons pas alors observé de décomposition ni de réactions entre nos composés et le KBr utilisé.

2. Étude radiocristallographique

Voir également *Revue de Chimie minérale*, t. 2, 1965, p. 723.

Les raies des spectres correspondant à des grands angles de diffraction ont été observées, dans le cas de quelques composés ($CdCl_2$, 2 NH_3; $HgCl_2$, 2 NH_3; $NiCl_2$, 6 NH_3) à l'aide d'un appareil Philips monté avec une chambre Debye-Scherrer de 360 mm de diamètre.

L'étude radiocristallographique des ammines du chlorure de manganèse à diverses températures a été faite en adaptant une chambre Beaudoin selon la technique de Grange [74]. Pour les températures supérieures à 150° C, le film a dû être protégé, à l'intérieur de la chambre, en l'enveloppant de feuilles minces d'aluminium, sa température étant alors de 50° C. Le courant d'air chaud arrive juste au-dessus du tube de Lindemann entouré par un manchon en cellophane rigide. Vers 200° C, le gradient de température

était assez élevé (5° C environ), mais ce fait ne nous a pas gêné puisque dans chaque cas, notre étude consistait à comparer les spectres d'un même produit dans deux domaines très espacés de température.

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS

Le travail que nous venons d'exposer nous a permis de faire apparaître un certain nombre de résultats indiscutables et nouveaux qui peuvent se résumer ainsi :

1. Le fait essentiel observé est la présence dans les composés préparés par action de l'ammoniac liquide sur les chlorures de manganèse, nickel, zinc et cadmium, d'une certaine quantité d'amidochlorures $MClNH_2$ et de chlorure d'ammonium. La formation de ces deux corps est due à une réaction d'ammoniolyse correspondant au schéma :

$$MCl_2 + 2\ NH_{3liq.} \rightarrow MClNH_2 + NH_4Cl$$

2. Toutefois, cette ammoniolyse n'est que partielle. En modifiant les conditions opératoires et en particulier, en réalisant plusieurs extractions successives à l'ammoniac liquide, il nous a, certes, été possible d'augmenter le taux d'ammoniolyse, mais la proportion d'amidochlorure dans les phases solides obtenues n'a jamais dépassé 17 %.

Cette réaction correspond certainement à un équilibre. Cependant, la faible solubilité des produits mis en jeu ne nous a pas permis de mesurer les constantes d'équilibres correspondantes ni, *a fortiori*, de rechercher quelles relations pouvaient exister entre la nature du métal et l'importance du phénomène.

Il est fort intéressant et fort suggestif de comparer le comportement des métaux que nous avons envisagés à celui des éléments dont l'étude a déjà été faite [26]-[27]. Dans ce but, nous avons fait figurer sur la classification périodique :

— les éléments dont les chlorures sont totalement ammoniolysés (trait plein),

— les éléments dont les chlorures sont connus pour être partiellement ammoniolysés (trait pointillé),

— enfin les éléments faisant l'objet du présent travail (trait double).

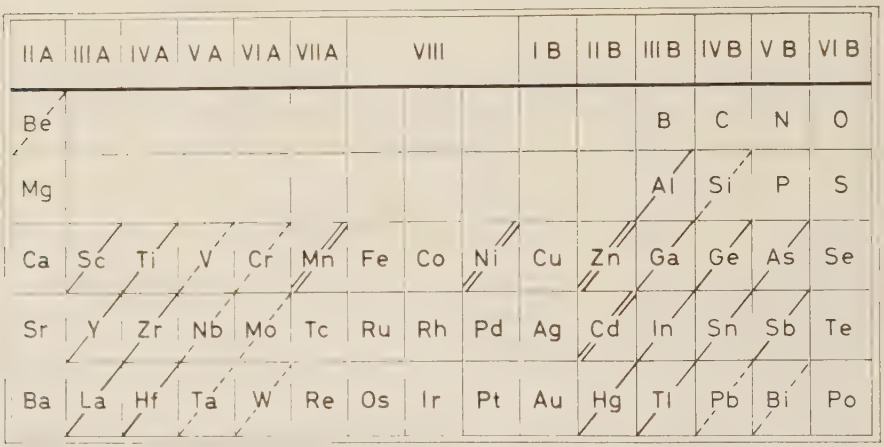
On voit apparaître clairement :

— que tous les chlorures des éléments de la colonne II_B sont ammoniolysés; à ce point de vue, le mercure ne se distingue du zinc et du cadmium

que par le fait que la réaction est totale. Il est d'ailleurs pensable que ce comportement distinct est dû essentiellement à des différences de solubilités dans l'ammoniac liquide;

– que parmi les chlorures des éléments de la colonne VII_A, celui du manganèse au moins subit le même phénomène;

– qu'enfin parmi les chlorures des éléments du groupe VIII, qui semblent ne pas avoir été étudiés de ce point de vue, celui du nickel subit une ammoniolyse partielle.



Il serait certainement intéressant de poursuivre une étude analogue pour les autres halogénures des éléments de ce même groupe.

C'est bien entendu cet aspect de la question qui nous avait conduit à choisir les chlorures des éléments que nous avons étudiés.

3. La plupart des anomalies observées lors des études tensiométrique et thermogravimétrique des « ammines » préparées par action de l'ammoniac liquide sur les chlorures anhydres, proviennent de cette ammoniolyse préalable. Les « ammines » étudiées sont constituées en fait par des mélanges complexes d'ammines, d'amidochlorures et de chlorure d'ammonium.

Une étude plus détaillée des résultats obtenus nous a même permis d'affirmer que, dans de nombreux cas, ces amidochlorures se trouvaient dans les phases solides sous forme d'ammines d'amidochlorure.

4. Toutefois, l'une de ces anomalies ne peut être expliquée par ce phénomène. Il s'agit des modalités de la fixation de l'ammoniac gazeux sur les chlorures anhydres : en effet, les limites de fixation correspondent à des

teneurs en ammoniac généralement inférieures à celles correspondant à la stœchiométrie.

Nous avons pu montrer que cela était dû à l'action de l'ammoniac en phase gazeuse soit sur les chlorures, soit sur les ammines, ce qui conduit également à la formation de faibles proportions d'amidochlorures.

Ce travail ne saurait avoir la prétention d'être complet. Il est certain qu'il ne pourra être exploité de façon plus poussée que dans la mesure où il sera possible d'isoler certains de ces amidochlorures à l'état pur. Tous les essais effectués dans ce sens ont été, jusqu'à maintenant, des échecs. Il serait sans doute intéressant de reprendre, dans des conditions opératoires différentes, l'étude de l'action de l'ammoniac sur les organo-zinciques mixtes. Mais la voie la plus prometteuse nous semble bien être celle qui consiste à faire agir l'ammoniac gazeux sur les chlorures anhydres à des températures relativement élevées. Quelques résultats encourageants ont déjà été obtenus par cette méthode.

Il nous sera alors possible de tenter de déterminer la structure de ces amidochlorures, et de voir si, comme dans le cas de $HgClNH_2$, elle correspond à des polymères en chaînes.

Le second point qui mériterait d'être approfondi est, comme nous l'avons déjà dit, relatif à la détermination quantitative des constantes d'ammoniolyse et leurs relations éventuelles avec les grandeurs caractéristiques des éléments étudiés. L'examen des spectres infra-rouges en milieu ammoniac liquide donnerait vraisemblablement d'intéressants résultats dans ce domaine.

BIBLIOGRAPHIE

[1] H. Rose, *Ann. Phys. Chem.*, t. 20, 1834, p. 305.
[2] J. Erdmann, *J. Prakt. Chem.*, t. 19, 1840, p. 445.
[3] R. Kane, *Ann. Chim. Phys.*, t. 72, (2), 1839, p. 296.
[4] C. de Marignac, *C. R. Acad. Sci.*, t. 45, 1857, p. 650.
[5] E. Divers, *Jahresb.*, 1868, p. 239.
[6] M. F. Isambert, *C. R. Acad. Sci.*, t. 66, 1868, p. 1259; t. 70, 1870, p. 456; t. 86, 1878, p. 968; t. 100, 1885, p. 857.
[7] M. G. André, *C. R. Acad. Sci.*, t. 94, 1882, p. 963; t. 104, 1887, p. 908; *Ann. Chim. Phys.*, t. 3, (6), 1887, p. 84.
[8] H. Thoms, *Ber.*, t. 20, 1887, p. 743.
[9] C. Antoine, *C. R. Acad. Sci.*, t. 107, 1888, p. 836. *Ann. Chim. Phys.*, t. 22, (6), 1891, p. 281.
[10] B. Kuriloff, *J. Russ. Soc. Ph. Chim.*, t. 1, (8), 1891, p. 1. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, t. 15, 1897, p. 344.
[11] E. Tassilly, *Ann. Chim. Phys.*, t. 1, (7), 1899, p. 92.
[12] W. R. Lang et A. Rigault, *C. R. Acad. Sci.*, t. 129, 1899, p. 294.

[13] W. Peters, *Ber.*, t. 41, 1908, p. 3179; t. 42, 1909, p. 4826. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, t. 77, 1912, p. 142.
[14] F. Ephraïm, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, t. 39, 1908, p. 65; t. 47, 1925, p. 2441. *Z. Phys. Chem.*, t. 81, 1912, p. 525 et p. 813. *Ber.*, t. 45, 1912, p. 1322; t. 46, 1912, p. 3103.
[15] W. Biltz, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, t. 89, 1914, p. 97; t. 109, 1920, p. 89; t. 127, 1923, p. 34; t. 130, 1923, p. 93; t. 148, 1925, p. 145.
[16] A. B. Hart et J. R. Partington, *J. Chem. Soc.*, 1943, p. 104.
[17] J. Bernard et F. Remy, *C. R. Acad. Sci.*, t. 258, 1964, p. 4563. *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 454.
[18] J. Bernard et F. Remy, *C. R. Acad. Sci.*, t. 263, 1966, p. 1372. *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 751.
[19] F. Remy, *Thèse Besancon*, 1964. *Rev. Chim. min.*, t. 2, 1965, p. 693.
[20] J. H. Van der Waals et J. C. Platteeuw, *Advances in chemical physics*, Intersc. Publish., vol. II, 1959, p. 15.
[21] R. Juza et W. Sachze, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, t. 251, 1943, p. 201.
[22] P. de Gelis, *Rev. Chim. min.*, t. 3, 1966, p. 75.
[23] J. Lamure et P. de Gelis, *C. R. Acad. Sci.*, t. 258, (8), 1964, p. 2071.
[24] M. Gerardet, *Bull. Soc. Chim.*, t. 7, 1910, p. 1028.
[25] P. Scherrer et S. Stoll, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, t. 121, 1922, p. 319.
[26] W. C. Bernelius et G. B. Bowman, *Chem. Rev.*, t. 26, 1940, p. 4 et p. 38.
[27] F. A. Cotton, *Progress in Inorganic Chemistry*, Intersc. Publish., London, vol. 6, 1964, p. 5.
[28] G. W. A. Fowles et D. Nicholls, *J. Chem. Soc.*, 1958, p. 1687; 1959, p. 990.
[29] G. W. A. Fowles et P. G. Lanigan et D. Nicholls, *Chem. Ind.* (London), 1961, p. 1167.
[30] G. W. A. Fowles et R. A. Hoodless, *J. Chem. Soc.*, 1963, p. 33.
[31] E. Bannister et G. W. A. Fowles, *J. Chem. Soc.*, 1958, p. 751.
[32] D. A. Edwards et G. W. A. Fowles, *J. Chem. Soc.*, 1961, p. 24.
[33] B. J. Bridson, G. W. A. Fowles et B. P. Osborne, *J. Chem. Soc.*, 1962, p. 1330.
[34] J. Portier, *Rev. Chim. min.*, t. 3, 1966, p. 483.
[35] J. Troost, *C. R. Acad. Sci.*, t. 88, 1879, p. 578.
[36] M. Françoıs, *Bull. Soc. chim. Fr.*, t. 45, 1929, p. 618 et p. 1008; t. 47, 1930, p. 165 et p. 559. *C. R. Acad. Sci.*, t. 190, 1930, p. 125, p. 744 et p. 1507.
[37] M. R. Freche et M. C. Sneed, *J. Am. Chem. Soc.*, t. 60, 1938, p. 518.
[38] S. D. Arora, W. Lipscomb et M. C. Sneed, *J. Am. Chem. Soc.*, t. 73, 1951, p. 1017.
[39] W. Lipscomb, *Acta Cryst.*, t. 4, 1951, p. 266.
[40] C. M. Deeley et R. E. Richards, *J. Chem. Soc.*, 1954, p. 3967.
[41] D. M. Yost et H. Russel, *Systematic Inorganic Chemistry*, p. 149.
[42] G. W. Watt et D. D. Davies, *J. Am. Chem. Soc.*, t. 70, 1948, p. 1753.
[43] W. M. Burgess et J. W. Eastes, *J. Am. Chem. Soc.*, t. 63, 1941, p. 2674.
[44] R. K. Summerbeld et L. N. Bauer, *J. Am. Chem. Soc.*, t. 58, 1936, p. 759.
[45] T. Weil, B. Prijs et H. Erlenmeyer, *Helv. Chim. Acta*, t. 35, 1952, p. 1412.
[46] R. W. G. Wickoff, *J. Am. Chem. Soc.*, t. 44, 1922, p. 1939.
[47] O. Hassel et G. Bodtker-Naess, *Z. Phys. Chem.*, t. 22, 1933, p. 471.
[48] H. McGillavry et J. M. Bijvoet, *Z. Krist.*, t. 94, 1936, p. 231 et p. 249.
[49] S. D. Arora, W. Lipscomb et M. C. Sneed, *J. Am. Chem. Soc.*, t. 73, 1951, p. 1017.
[50] P. Nyussen et X. Lipscomb, *Acta Cryst.*, t. 7, 1954, p. 103.
[51] W. Ruddorf et K. Brodersen, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, t. 275, 1964, p. 141.
[52] R. Juza et W. Sachze, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, t. 251, 1943, p. 201.
[53] H. Jack, *Acta Cryst.*, t. 3, 1950, p. 392.
[54] R. Juza et H. Hahn, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, t. 244, 1940, p. 125.
[55] R. Duval, C. Duval et J. Lecomte, *C. R. Acad. Sci.*, t. 224, 1947, p. 1632.
[56] M. Kobayashi et J. Fujita, *J. Chem. Phys.*, t. 23, 1955, p. 1354.

[57] D. B. Powell et N. Sheppard, *J. Chem. Soc.*, 1956, p. 3108.
[58] V. Gaglioti, P. Silvestroni, G. Sartori et M. Scrocco, *Ric. Sci.*, t. 26, 1956, p. 1743.
[59] M. Viltange, *Mikrochim. Acta* (Wien), 1964, p. 461; 1965, p. 609; 1965, p. 801.
[60] G. F. Svatos, G. Curran et J. V. Quagliano, *J. Am. Chem. Soc.*, t. 77, 1955, p. 6159.
[61] J. E. Mapes et R. P. Eschens, *J. Phys. Chem.*, t. 58, 1954, p. 1059.
[62] S. Mizushima, I. Nakagawa et J. V. Quagliano, *J. Chem. Phys.*, t. 24, 1955, p. 1367.
[63] E. P. Bertin, S. Mizushima, J. J. Lane et J. V. Quagliano, *J. Am. Chem. Soc.*, t. 81, 1959, p. 3821.
[64] K. Brodersen et H. J. Becher, *Ber.*, t. 89, 1956, p. 1487.
[65] S. Mizushima, U. Nakagawa et Sweeny, *J. Chem. Phys.*, t. 25, 1956, p. 1006.
[66] A. Novak et J. Portier, *C. R. Acad. Sci.*, t. 258, 1964, p. 2582.
[67] A. Novak, J. Portier et J. Bouclier, *C. R. Acad. Sci.*, t. 262, 1965, p. 455.
[68] P. Bouclier, A. Novak, J. Portier et P. Hagenmuller, *C. R. Acad. Sci.*, t. 263, 1966, p. 875.
[69] G. Charlot, *Les méthodes de la Chimie analytique. Analyse qualitative minérale*, Masson, 1961.
[70] P. Scherrer et S. Stoll, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, t. 121, 1922, p. 319.
[71] J. Portier, *Thèse Bordeaux*, 1966, p. 13.
[72] J. A. Beattie et C. K. Lawrence, *J. Am. Chem. Soc.*, t. 52, 1930, p. 6.
[73] R. Overstreet et W. F. Glauque, *J. Am. Chem. Soc.*, t. 59, 1937, p. 254.
[74] M. H. Grange, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1964, p. 2421.

(Manuscrit reçu le 1er décembre 1967).

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

La flamme utilisée comme solvant.

Vu et permis d'imprimer :
Besançon, le 15 Octobre 1967.
Le Doyen de la Faculté des Sciences,
René JACQUEMAIN

IMPRIMÉ EN FRANCE

DÉPÔT LÉGAL Éd. N° 1592. IMPRIMERIE BARNÉOUD S. A. LAVAL, N° 5738. 12-1968.